

Flüssigphasenoxidation von Glycerol an Gold-Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Séval Demirel

aus Héricourt (Frankreich)

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	11.12.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	28.01.2008

Darmstadt 2008

A ma famille

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 03.03.2003 bis 31.05.2007 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. P. Claus durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus

„Liquid Phase Oxidation of Glycerol over Carbon Supported Gold Catalysts”

Catal. Today **2005**, 102-103, 166-172.

S. Demirel-Gülen, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus

„Use of Renewables for the Production of Chemicals: Glycerol Oxidation over Carbon Supported Gold Catalysts”

Appl. Catal. B: Environmental **2007**, 70, 637-643.

S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus

„Verfahren zur selektiven Herstellung von Dihydroxyaceton aus Glycerin sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Metallkatalysators zur selektiven Oxidation von Glycerin“

DE 10 2005 044 913 A1, **2007**.

S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus

„Oxidation of Mono- and Polyalcohols with Gold: Comparison of Ceria and Carbon Supported Catalysts”

Catal. Today **2007**, 122, 292-300.

S. Demirel, M. Lucas, P. Claus, T. Salmi, D. Murzin, J. Wärnå

„Reaction Kinetic and Modelling of the Gold Catalysed Glycerol Oxidation”

Topics Catal., Special Issue “Gold Catalysis” (W. Goodman, G. Hutchings, eds.) **2007**, 44, 299-305.

Vorträge

S. Demirel-Gülen, G. Miehe, P. Claus

“Heterogen katalysierte Flüssigphasenoxidation: Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Au/Träger-Katalysatoren in der Glycerol-Oxidation”, *XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 17.-19. März 2004, Weimar.

P. Claus, S. Demirel-Gülen, H. Hofmeister, E. Kondratenko, C. Mohr, Y. Önal, J. Radnik

“Supported Gold Nanoparticles: Preparation, Characterisation and Application in Catalysis”, *7th International Conference on Nanostructured Materials*, 24. Juni 2004, Wiesbaden.

S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus

“Liquid Phase Oxidation of Glycerol over Carbon Supported Gold Catalysts”, *1st International Symposium on Carbon for Catalysis*, 18.-20. Juli 2004, Lausanne, Schweiz.

S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus

“Use of Renewables for the Production of Chemicals: Glycerol-Oxidation over Carbon Supported Gold Catalysts”, *4th International Conference on Environmental Catalysis*, 5.-8. Juni 2005, Heidelberg.

S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus

„Oxidation of Mono- and Polyalcohols with Gold: Comparison of Ceria and Carbon Supported Catalysts“, *Gold 2006*, 3.-6. September 2006, Limerick, Ireland.

S. Demirel, K. Lehnert, P. Kern, M. Lucas, P. Claus

„Glycerol: Waste of Biomasse Technology? On its Selective Aerobe Oxidation over Gold Catalysts“, *1st International Conference on Green Sustainable Chemistry*, 10.-15. September 2006, Dresden.

Poster-Präsentationen

S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus

“Chemoselective Glycerol-Oxidation over Gold Catalysts: The Production of fine Chemicals from a biosustainable Source”

5th World Congress on Oxidation Catalysis, 25.-30. September 2005, Sapporo, Japan.

S. Demirel-Gülen, P. Kern, M. Kreich, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus

„Production of bio-based Chemicals: Heterogeneously Catalysed Conversions of Glycerol, Glucose and Linoleic Acid”

Innovationsforum BMBF-Initiative, Bioraffinerien und Biobasierte Industrielle Produkte, 2.-3. November 2005, Potsdam.

S. Demirel-Gülen, Y. Önal, M. Lucas, S. Schimpf, P. Claus

„Use of Renewables for the Production of Chemicals: Gold Catalysed Glycerol and Glucose Oxidation“

Dechema-Workshop Katalytische Verfahren zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe, 25. Januar 2005, Frankfurt am Main.

B. Schichtel, M. Kreich, F. Klasovsky, S. Demirel-Gülen, Y. Önal, M. Lucas, P. Claus

„Katalytische Nanomaterialien für selektive Hydrierung, Isomerisierung und Oxidation“

Dechema-Workshop Nanomaterialien und Katalyse, 28. April 2005, Frankfurt am Main.

S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus

“Untersuchung des Stofftransports bei der durch Au/C katalysierten Glycerol-Oxidation”

XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2005, Weimar.

S. Demirel-Gülen, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus

„Einfluss von Platin auf Aktivität und Selektivität von Gold-Katalysatoren in der Glycerol-Oxidation“

XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2006, Weimar.

S. Demirel, J. Wärnå, D. Murzin, T. Salmi, M. Lucas, P. Claus

„Gold-katalysierte Glycerol-Oxidation: Reaktionskinetik und Modellierung“

XXXX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Claus, der die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat. Durch seine fachliche Betreuung, vor allem auch in schwierigen Zeiten, konnte er mir u.a. das für die Ausführung einer Promotion notwendige Stehvermögen vermitteln. Dank seiner menschlichen Qualitäten konnte ich mich während meiner Promotionszeit nicht nur wissenschaftlich, sondern auch persönlich weiterentwickeln.

Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Claus möchte ich rechtherzlich für die beste Zeit meines Lebens danken. Für seine außergewöhnliche und dadurch einzigartige Betreuung gilt mein Dank vor allem Martin Lucas, der immer mit Rat und Tat an unserer Seite steht.

Bei meinen Bürokollegen Marcus Bonifer und Yücel Önal sowie bei Nune Sargsyan bedanke ich mich für die sehr angenehme Zusammenarbeit und die Bereitschaft zu anregenden Diskussionen. Jürgen Arras danke ich herzlich für die Durchsicht der Arbeit und die Korrekturvorschläge.

Studenten, die durch Vertiefungs- und Diplomarbeiten am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren, danke ich für ihren Beitrag.

Prof. Dr. T. Salmi, Prof. Dr. D. Murzin und Dr. J. Wärnå möchte ich für die Unterstützung bei der kinetischen Modellierung sowie die sehr freundliche Aufnahme während meines Aufenthaltes in ihrem Arbeitskreis (Åbo-Akademie, Turku, Finnland) herzlich danken.

Mein persönlicher Dank gilt Björn Schichtel für seine motivierende und aufmunternde Unterstützung sowie seine bewundernswerte Geduld in der letzten Phase dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	5
2.1	Gold in der Katalyse	5
2.1.1	Historisches	5
2.1.2	Geträgertes Gold als Oxidationskatalysator	6
2.2	Alkohol-Oxidation an geträgerten Edelmetall-Katalysatoren	9
2.2.1	Bekannte Katalysator-Systeme	9
2.2.2	Mechanismus der Alkohol-Oxidation	13
2.2.3	Struktursensitivität heterogen katalysierter Reaktionen	16
2.2.4	Ceroxid als Trägermaterial für Gold	18
2.3	Glycerol-Oxidation	20
2.3.1	Die biokatalysierte Glycerol-Oxidation	20
2.3.2	Die heterogen katalysierte Glycerol-Oxidation	21
3	Aufgabenstellung	27
4	Experimentelle Durchführung	29
4.1	Katalysator-Präparation	29
4.1.1	Gold-Sol-Methoden	29
4.1.2	Fällungsmethoden	31
4.1.3	Präparation oberflächenreicher Ceroxide als Trägermaterial	32

4.2	Katalysator-Charakterisierung	33
4.3	Durchführung der Glycerol-Oxidation	34
4.3.1	Reaktion im Batch-Reaktor	34
4.3.2	Reaktion unter atmosphärischem Druck	36
4.3.3	Analyse des Reaktionsgemisches	37
5	Ergebnisse und Diskussion	39
5.1	Glycerol-Oxidation im Batch-Reaktor	39
5.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	39
5.1.2	Strukturelle Eigenschaften des Katalysators	52
5.1.2.1	Katalysator-Präparationsmethoden	52
5.1.2.2	Struktursensitivität der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation	57
5.1.2.3	Katalysator-Recycling	64
5.1.3	Kinetik und Modellierung der Glycerol-Oxidation	66
5.1.3.1	Stofftransport-Untersuchung	66
5.1.3.1.1	Stoffdaten des Systems	68
5.1.3.1.2	Dimensionslose Kennzahlen	69
5.1.3.1.3	Theoretische Ansätze	70
5.1.3.2	Kinetische Modellierung mit Modest [®]	73
5.2	Glycerol-Oxidation unter atmosphärischem Druck	81
5.2.1	Untersuchung verschiedener Kohlenstoffmaterialien als Träger für Gold-Katalysatoren	81
5.2.2	Untersuchung des Einflusses der Katalysator-Präparation auf die katalytischen Eigenschaften	86

5.2.3	Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften durch Zweitmetall-Zusatz	93
5.2.3.1	Das System Platin-Bismut	93
5.2.3.2	Das System Gold-Bismut	98
5.2.3.3	Das System Gold-Platin	100
5.2.4	Glycerol-Oxidation mit ceroxidgeträgerten Gold-Katalysatoren	111
6	Zusammenfassung	120
7	Abkürzungen und Symbole	123
8	Literaturverzeichnis	127
9	Anhang	138
	A1 Tabellarische Messprotokolle der einzelnen Versuche	138
	A2 Tabellarische Präparationsprotokolle der einzelnen Katalysatoren	169
	A3 Kalibrierdaten und Auswertungsbeispiel	174

1 Motivation

In den letzten Jahren findet Biomasse aufgrund ihrer regenerativen Eigenschaft zunehmend Anwendung u.a. zur Energiegewinnung und als wertvoller Rohstoff für die chemische Industrie [1-4]. Die erneuerbaren Rohstoffe bieten sich in der Wertschöpfungskette als umweltfreundliche Alternative zu den erschöpfbaren Ressourcen, d.h. zu den fossilen Rohstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle, an (Abbildung 1.1). Mit dem von Jahr zu Jahr größer werdenden Anbauumfang weitet sich auch das Spektrum der Anwendungsbereiche nachwachsender Rohstoffe immer mehr aus [1, 4-5]. Heutzutage werden 15 bis 20 % des Energiebedarfs aus Biomasse gewonnen.

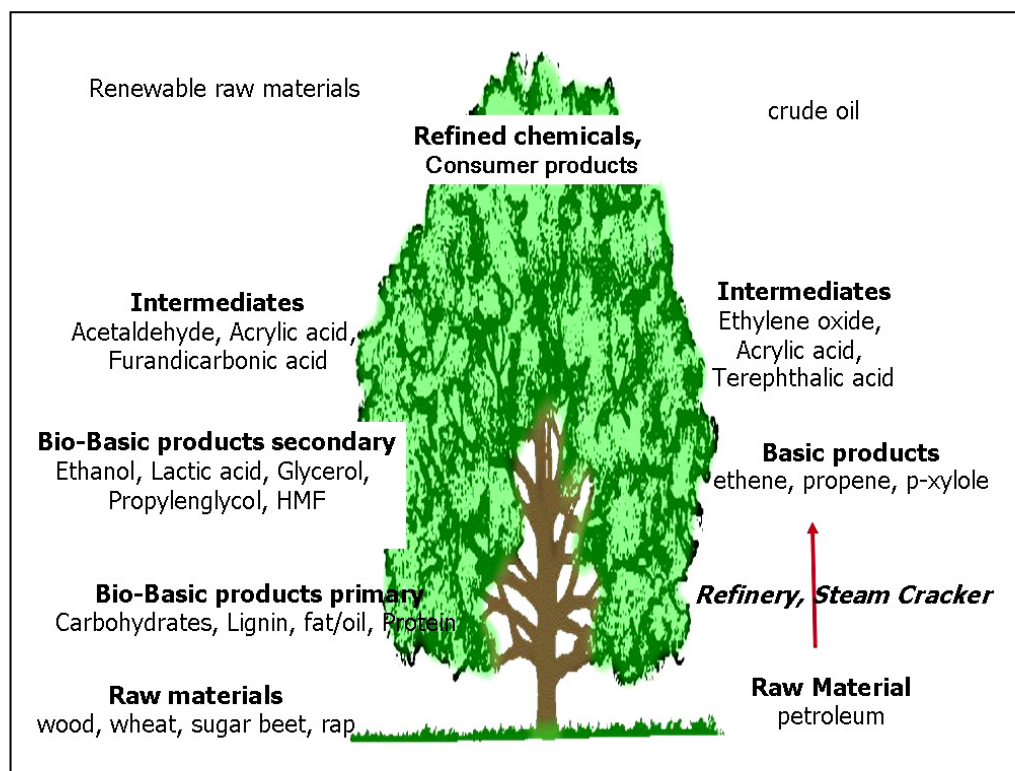


Abbildung 1.1: „The ChemisTree“ [5].

Andere Beispiele für den Einsatzbereich nachwachsender Rohstoffe sind u.a. Kraftstoffe, biologisch abbaubare Tenside in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie oder Kunststoffe auf Zucker-, Stärke- und Pflanzenölbasis sowie wirksamere Schmierstoffe aus Rapsöl [1]. Den größten Anteil der Biomasse stellen Kohlenhydrate mit 75 % von insgesamt 200 Mio. jato dar [1]. Natürliche Fette und Öle sind aufgrund ihres chemischen Aufbaus hochwertige Rohstoffe für die chemische Industrie. Die Naturfette bestehen zu etwa 97 % aus

Triglyceriden von Fettsäuren, wobei letztere durch Pressen oder verschiedene Extraktionsverfahren gewonnen werden. Dabei entsteht als Koppelprodukt der Grundbaustein der Triglyceride: Glycerol (1,2,3-Propantriol auch Glycerin genannt). Auf diese Weise werden derzeit etwa 750000 t Glycerol produziert [6]. Die Weltproduktion an Fetten und Ölen betrug in 1998 100 Mio. t, davon wurden 14 Mio. in der Oleochemie verwendet und die Tendenz ist steigend [7-8]. Dies führt als unmittelbare Folge dieser steigenden Produktion dazu, dass die Herstellung des Koppelprodukts Glycerol ebenso zunimmt (Abbildung 1.2).

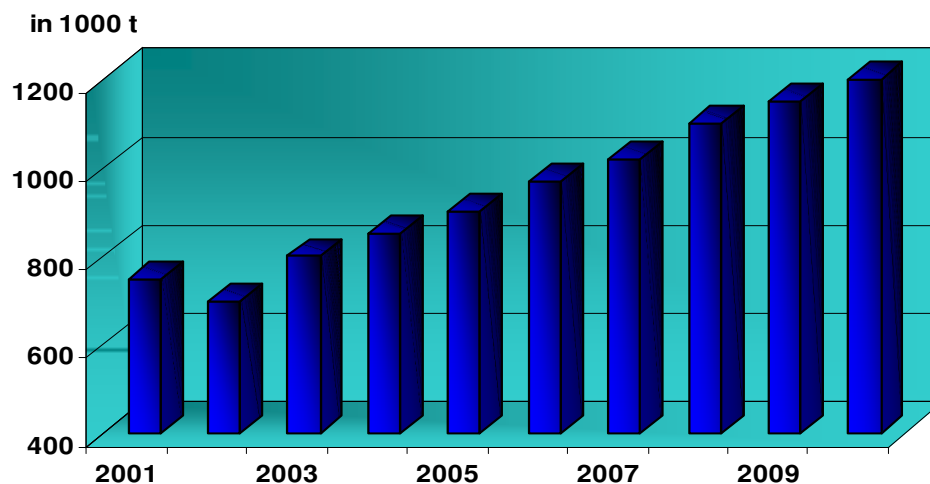


Abbildung 1.2: Glycerol-Produktion und Prognose bis 2010 [9].

Die wirtschaftliche Problematik besteht jedoch darin, dass die Nachfrage an Glycerol weitgehend konstant über die Jahre bleibt, während das Angebot, gezwungenermaßen, kontinuierlich steigt. Als Folge davon ist der Preis von Glycerol in den letzten zehn Jahren um die Hälfte gesunken [6]. Die potentielle Verwertung von Glycerol ist demnach, wirtschaftlich gesehen, aus zwei Aspekten sehr attraktiv:

- (1) der niedrige Preis eines Eduktes im Überangebot auf dem Markt
- (2) neue Wege zur Verwertung von Glycerol würden die Wirtschaftlichkeit der Biodiesel-Herstellung steigern.

Neben den wirtschaftlichen Aspekten spielen die strukturellen Eigenschaften des Glycerols eine wichtige Rolle in der Entwicklung potentieller neuer Anwendungsbereiche. Glycerol ist

ein C₃-Molekül mit zwei primären Alkohol-Funktionen und einer sekundären OH-Gruppe. Aus der Umsetzung von Glycerol lassen sich somit hochwertige Produkte für die Feinchemikalien-Industrie gewinnen. Ein Beispiel dafür ist die Oxidation von Glycerol. Aus der hohen Funktionalität dieses Moleküls resultiert ein komplexes Reaktionsnetzwerk aus seiner Oxidation (Abbildung 1.3). Dabei entsteht eine Vielzahl an Produkten, die selbst hoch funktionalisiert und folglich sehr interessant als Ausgangsstoffe für die Synthese von Feinchemikalien sind.

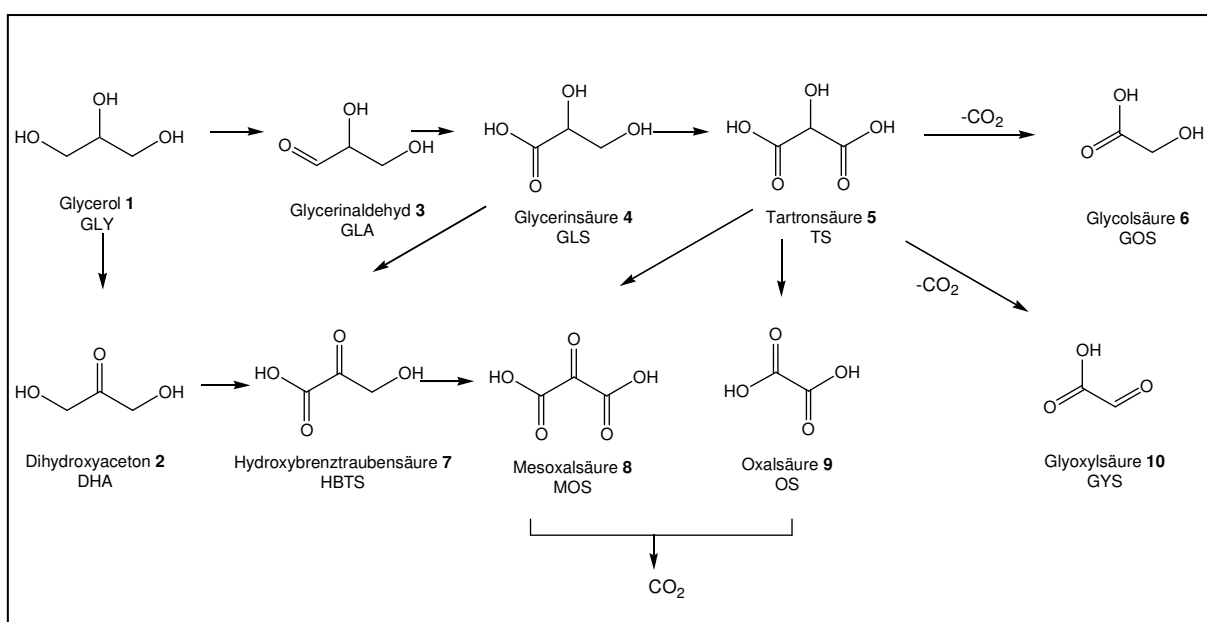


Abbildung 1.3: Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation.

Obwohl die Produkte der Glycerol-Oxidation als nützliche Zwischenstufen von großem Interesse sind, sind sie nur beschränkt auf dem Markt verfügbar. Sie werden bislang entweder aus umweltschädlichen stöchiometrischen oder kostenintensiven enzymatischen Prozessen gewonnen. Beispielsweise ist Glycerinsäure, das Oxidationsprodukt einer primären Alkohol-Funktion von Glycerol, in der Medizin eine wertvolle Komponente aufgrund seiner Rolle als Metabolit in der Glycolyse von lebenden Organismen und wird außerdem als Rohstoff für die Synthese von optisch reinen Aminosäuren wie *L*-Serin [10] eingesetzt. Eine Vielzahl von japanischen Patenten beschreibt die Herstellung von Glycerinsäure als wichtige Zwischenstufe für die Synthese von Chemikalien [10-12]. Stöchiometrische Glycerol-Oxidationsprozesse mit Kaliumpermanganat zur Herstellung von Tartronsäure oder mit Salpetersäure zur Produktion von Glycerinsäure sind ebenfalls bekannt [13] aber

umweltschädlich. Ein weiteres Oxidationsprodukt von Glycerol, Dihydroxyaceton (DHA), findet in der Kosmetikindustrie als Selbstbräuner Anwendung. DHA stellt das Oxidationsprodukt der sekundären Alkohol-Funktion von Glycerol dar (Abbildung 1.3) und wird derzeit biotechnologisch aus Glycerol gewonnen [14-17]. Enzymatisch katalysierte Prozesse sind allerdings Verfahren, mit denen relativ niedrige Raum-Zeit-Ausbeuten im Vergleich zu konventionellen heterogen katalysierten Prozessen erreicht werden [18]. Weitere Nachteile dieser Verfahren sind die Abtrennung der Mikroorganismen sowie die Abwasser-Entsorgung [19].

Neben den primären Oxidationsprodukten von Glycerol, Glycerinsäure und DHA, sind auch einige Folgeprodukte industriell von großem Interesse (Abbildung 1.3). Mesoxalsäure und Tartronsäure beispielsweise werden als Chelat-Bildner verwendet [20]. Das erstere wird außerdem in der Pharmaindustrie, aber auch in der Medizin, z.B. in Anti-HIV-Medikamenten, eingesetzt. Weiterhin haben die C₂-Oxidationsprodukte wie Glyoxylsäure, Glycolsäure bzw. Oxalsäure große Marktwerte mit jeweils 25000, 60000 und 140000 t/ja Produktion [13].

Die selektive heterogen katalysierte Glycerol-Oxidation bietet sich als umweltfreundliche Alternative für die Gewinnung dieser wertvollen, hoch funktionalisierten Produkte an. Mit Glycerol als Ausgangsstoff, einem Rohstoff also, der bioverfügbar ist und zudem in Überangebot produziert wird, könnte durch einen geeigneten Katalysator, geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen und Optimierung der strukturellen Katalysator-Eigenschaften eine Vielzahl hochwertiger Feinchemikalien auf eine umweltfreundliche, nachhaltige und effiziente Route zugänglich sein.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Gold in der Katalyse

2.1.1 Historisches

Seit der Steinzeit wird Gold für seine Schönheit und seinen noblen Charakter sehr geschätzt. Die Geschichte des Goldes in der Katalyse fing Mitte des 19. Jahrhunderts mit M. Faraday mit der Präparation von Gold-Kolloiden an [21]. Einen wichtigen Fortschritt in der Chemie des Goldes erbrachte W. Ostwald Anfang des 20. Jahrhunderts, indem er postulierte, dass die Eigenschaften der Metall-Partikel im Nanobereich sich von denen des Bulk-Metalls unterscheiden müssen [22]. Entgegen aller Vermutungen zeigten daraufhin W.A. Bone und R.V. Wheeler [23, 24], dass Gold katalytische Aktivität in der Verbrennung von Wasserstoff zeigt [25]. Es dauerte jedoch bis in die 1970er Jahre, bis Gold die Aufmerksamkeit in der Katalyse-Forschung weckte. Dazu haben hauptsächlich zwei Gruppen mit ihren Arbeiten an Gold-Katalysatoren beigetragen. Bond *et al.* zeigten, dass Gold geträgert auf Siliziumoxid die Alken-Hydrierung bei 373 K katalysiert [26, 27]. Galvagno *et al.* berichteten über die katalytische Aktivität von Gold auf Magnesium- bzw. Aluminiumoxid in Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Transfer Reaktionen [28]. Den merklichen Wendepunkt in ihrer Geschichte erreichte jedoch die Gold-Katalyse erst in den 1990er Jahren mit der Entdeckung durch Haruta *et al.*, dass Goldnanopartikel auf oxidischen Trägern schon bei Raumtemperatur die CO-Oxidation katalysieren [29-31]. Daraufhin folgte ein drastischer Anstieg der Anzahl an Veröffentlichungen in der Gold-Katalyse (Abbildung 2.1).

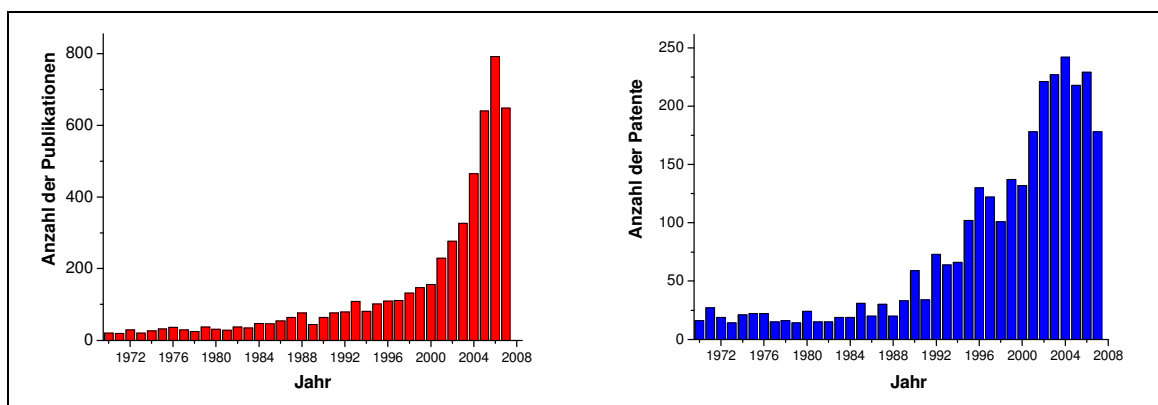


Abbildung 2.1: Anzahl der Publikationen (links) und Patente (rechts) über Gold-Katalyse [32].

2.1.2 Geträgertes Gold als Oxidationskatalysator

Hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften ist es von besonderer Bedeutung, nach welcher Methode und auf welchem Material die Gold-Nanopartikel präpariert werden. Diese beiden Faktoren haben insbesondere bei Gold-Katalysatoren einen dramatischen Einfluss auf deren katalytische Performance. Aus diesem Grund sind zahlreiche Methoden zur Präparation von geträgerten Gold-Katalysatoren entwickelt worden. Die wichtigsten lassen sich in drei Kategorien aufteilen, die sich je nach Art u.a. der Metall-Vorläuferverbindung, der Fällungsreagenzien, der Aktivierung und des Trägers beliebig erweitern lassen:

- (1) Bei der Imprägnierungsmethode (IMP) wird der Träger direkt mit der Goldvorläufer-Lösung getränkt, anschließend getrocknet und aktiviert.
- (2) Bei der Gold-Sol-Methode (GS) wird das Gold schon in der Vorläufer-Lösung, die meist mit Stabilisierungsmitteln versetzt wird, zum metallischen Gold reduziert und erst dann auf dem Träger immobilisiert. Der beladene Träger wird anschließend nach optimierten Methoden aktiviert.
- (3) Bei der „deposition-precipitation“ Methode (DP) wird die Gold-Precursor-Lösung zum Träger gegeben und (meist) mit Natriumhydroxid (NaOH) zum Hydroxid $\text{Au}(\text{OH})_3$ gefällt. Während des Aktivierungsschrittes wird das Gold zu $\text{Au}(0)$ reduziert.

Anhand des in Tabelle 2.1 vorgestellten Beispiels soll der kritische Einfluss der Präparationsmethode der Gold-Katalysatoren auf deren Aktivität illustriert werden [33]. Hier sind katalytische Ergebnisse von Au/TiO_2 bzw. Pt/TiO_2 in der CO-Oxidation verglichen. Während die Aktivität von Pt/TiO_2 durch die Präparationsmethode nicht beeinflusst wird, ändert sich bei den Gold-Katalysatoren z.B. die Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht wird (T_{50} , die so genannte light-off-Temperatur). Wird das Gold auf TiO_2 gefällt, so beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit ca. das 10000 fache der Aktivität, die erhalten wird, wenn Gold mittels Imprägnierung auf TiO_2 aufgebracht wird.

Die CO-Oxidation ist die Reaktion, die mit Gold-Katalysatoren am häufigsten untersucht wurde. Die schon bei Raumtemperatur erhaltenen hohen Aktivitäten motivierten dazu, den Einsatz von Gold-Katalysatoren auf zahlreiche andere Reaktionen zu erweitern (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.1: Einfluss der Katalysator-Präparationsmethode auf die Pt/TiO₂- bzw. Au/TiO₂-katalysierte CO-Oxidation [33].

Präparationsmethode		Beladung [%]	d _{Au} [nm]	T ₅₀ [K]	r [mol/s·g _{Cat}] × 10 ⁷
Pt	DP	1	1,3 ± 0,3	334	1,4
	IMP	1	1,4 ± 0,3	339	1,9
Au	DP	0,7	3,1 ± 0,7	282	6,9
	DP	1,8	2,7 ± 0,6	253	55
	IMP	1,0	> 10	481	1,7 × 10 ⁻³

Gold ist mittlerweile eine katalytische Aktivkomponente, die der bei Oxidations- und Hydrierungsreaktionen in der Gas- und Flüssigphase Anwendung findet (Tabelle 2.2). Darunter ist die Oxidation funktionalisierter Edukte zu hochwertigen Chemikalien aus industrieller Sicht von großem Interesse. Hierfür ist die vor kurzem entwickelte goldkatalysierte Glucose-Oxidation ein wichtiges Beispiel [34-37]. Hier zeichnen sich die Gold-Katalysatoren vor allem durch ihre erhöhte Stabilität gegen Vergiftung im Vergleich zu klassischen Platin-Katalysatoren aus [38]. Thieleke *et al.* haben Kohlenhydrat-Oxidationen mit geträgerten Au-, Pt- und Pd-Katalysatoren durchgeführt [39] und mit ihren Ergebnissen die Effizienz der Gold-Katalysatoren auf zahlreiche Aldosen erweitert (Tabelle 2.3). Inzwischen wurde der Prozess der Glucose-Oxidation optimiert und im kontinuierlichen Betrieb wurden mit einem 0,3%-Au/Al₂O₃-Katalysator Selektivitäten zu *D*-Gluconsäure von über 99 % erhalten, ohne Katalysator-Deaktivierung innerhalb einer Standzeit von über 100 Tagen zu beobachten [40].

Nachdem gezeigt wurde, dass die Oxidation von Glucose mit Gold-Katalysatoren selektiv durchgeführt werden kann, wobei hier die Aldehyd-Funktion zu Gluconsäure oxidiert wird, stellt sich nun die Frage, ob sich dieses Katalysatorsystem auch für Moleküle lediglich bestehend aus Hydroxygruppen wie beispielsweise Polyalkohole übertragen lässt.

Tabelle 2.2: Anwendungsspektrum von Gold-Katalysatoren [41].

Reaktion	Literatur
CO-Oxidation	[42-51]
Kohlenwasserstoff-Totaloxidation	[42, 45, 50, 51]
Wasser-Gas-Shift Reaktion	[52-54]
CO-Oxidation in Gegenwart von H ₂ (PROX)	[55-57]
Acetylen zu Vinylchlorid	[58-60]
Ethylen zu Vinylacetat	[61, 62]
Propen zu Propenoxid	[31, 63-66]
Cyclohexan-Oxidation	[67, 68]
Oxidation von Kohlenhydraten und Polyolen	[31, 34, 35, 69-72]
CO ₂ -Aktivierung	[73]
H ₂ O ₂ -Direktsynthese	[74, 75]
Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde	[76-83]

Tabelle 2.3: Aldose-Oxidation zu den entsprechenden Aldon-Säuren [39].

Kohlenhydrat	0,45 % Au/TiO₂		4,6 % Pd/Al₂O₃		5 % Pt/Al₂O₃	
	Akt.	S [%]	Akt.	S [%]	Akt.	S [%]
Arabinose	24	> 99,5	10	69	10	88
Ribose	15	> 99,5	14	69	4	81
Lyose	6	> 99,5	3	95	2	90
Xylose	21	> 99,5	1	99	6	80
Galactose	34	> 99,5	18	95	7	72
Mannose	20	> 99,5	9	51	5	68
Glucose	56	> 99,5	15	96	5	83
Lactose	18	> 99,5	2	98	2	90
Maltose	54	> 99,5	6	96	5	91

Akt: Aktivität [mmol/s·min]

Untersuchungen von Prati *et al.* über die Oxidation von Ethylenglycol und Propylenglycol mit Gold-Katalysatoren haben gezeigt, dass hier auch hoch selektiv eine Alkohol-Funktion des Diols oxidiert werden kann [84-87]. Untersucht wurden die Reaktionen mit Au/MO_x- (MO_x = Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) und Au/C-Katalysatoren. Die Oxidation der primären Alkohol-Funktion zu Glycolat und Lactat wird mit Selektivitäten von über 98 % erreicht [84-86]. Diese goldkatalysierten Oxidationsreaktionen werden insbesondere hinsichtlich der Temperatur und des Druckes unter relativ milden Bedingungen durchgeführt. Außerdem zeichnen sich die Gold-Katalysatoren neben der hohen Performance auch dadurch aus, dass sie resistent gegen Vergiftung sind im Gegensatz zu den entsprechenden Platin-Katalysatoren [84-90]. Eine hoch interessante Produktionsalternative besteht für Milchsäure, denn diese wird herkömmlich enzymatisch aus Glucose hergestellt [91]. Bei biokatalysierten Verfahren sind die Produktivitäten limitiert, da wegen der Tonizität (Hemmung des Wachstums) der Enzyme meist die Feedkonzentration niedrig gehalten werden muss [92].

Die primäre Alkohol-Funktion in Polyolen ist reaktionsfreudiger als die sekundäre OH-Gruppe. Daher stellt sich, neben der prinzipiellen Eignung von Gold-Katalysatoren für Flüssigphasenoxidationen, die Frage, ob es auch möglich ist, die sekundäre OH-Gruppe in Anwesenheit von primären OH-Gruppen bevorzugt zu oxidieren. Dieser Fragestellung kann an einem komplexeren Molekül wie Glycerol, dem einfachsten Triol, nachgegangen werden. Die Komplexität des Reaktionsnetzwerkes der Glycerol-Oxidation macht es gerade in diesem Fall unverzichtbar, die Selektivität zum gewünschten Oxidationsprodukt (Oxidation primärer vs. sekundärer OH-Gruppe) steuern zu können.

2.2 Alkohol-Oxidation an geträgerten Edelmetall-Katalysatoren

2.2.1 Bekannte Katalysator-Systeme

Die Alkohol-Oxidation zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Carbonsäuren hat eine bedeutende Rolle sowohl in der Forschung als auch in der Chemikalien-Produktion. Allein die weltweite jährliche Produktion von Carbonyl-Verbindungen, die maßgeblich via Alkohol-Oxidationsroute gewonnen werden, beträgt über 10 Mio. Tonnen [20]. Noch weit verbreitet sind die traditionellen stöchiometrischen Oxidationsreaktionen mit beispielsweise Chrom(VI)-Verbindungen oder starken Säuren wie Salpetersäure bzw. Schwefelsäure [93, 94]. Diese Syntheserouten sind jedoch sehr umweltschädigend und nicht effizient genug

(meist wird mehr als nur ein Äquivalent Oxidationsmittel benötigt), was die Motivation erklärt, neue, umweltfreundliche Wege zu entwickeln [95]. So bietet sich die heterogen katalysierte Alkohol-Oxidation mit Sauerstoff als Oxidationsmittel als sowohl umweltfreundliche als auch wirtschaftliche Alternative an. Ausschlaggebend ist dabei, ob die zu oxidierende Alkohol-Funktion primär oder sekundär ist, wenn es sich um einen Monoalkohol handelt. Soll ein Polyalkohol oxidiert werden, so spielen die verschiedenen Konkurrenz-Reaktionen eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Selektivität. Betrachtet man zunächst die Flüssigphasen-Oxidation von Monoalkoholen, so ist das Ziel das primäre Oxidationsprodukt, den entsprechenden Aldehyd, selektiv zu gewinnen. In Tabelle 2.4 ist eine Auswahl bekannter Systeme der Oxidation von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden wiedergegeben. Dabei werden klassische Oxidationskatalysatoren wie Platin oder Ruthenium in geträgerter Form auf einem oxidischen Material eingesetzt, die den gewünschten Aldehyd mit hohen Ausbeuten liefern. Außerdem ist die Umsetzung von aliphatischen Alkoholen mit einem durch Bismut promotierten Platin-Katalysator ebenso hochselektiv zu den entsprechenden Aldehyden [96, 97].

Die Weiterreaktion der auf diesen Wegen hergestellten Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren ist meist eher eine unerwünschte Nebenreaktion. Denn die letzteren werden gewonnen, indem sowohl die Reaktionsbedingungen als auch die strukturellen Katalysatoreigenschaften entsprechend optimiert werden (Tabelle 2.5).

Die Metalle der Platingruppe sind in dieser Reaktion sowohl aktiv als auch selektiv zu der entsprechenden Carbonsäure. Sie benötigen jedoch die Anwesenheit einer Base, ohne die die Folgeoxidation des Aldehyds zur Carbonsäure sehr langsam verläuft und die Aktivzentren durch stark adsorbierte Carboxyl-Produkte partiell blockiert werden [96]. Zur Gewinnung der Carbonylsalze, ausgehend von den Alkoholen, finden aber diese Katalysatoren breite Anwendung. Im Vergleich dazu verläuft die Oxidation sekundärer Monoalkohole viel selektiver (Tabelle 2.6). Hier zeichnen sich auch die Metalle der Platingruppe durch eine hohe katalytische Performance aus.

Werden Systeme betrachtet, in denen mindestens beide der bis jetzt betrachteten Reaktionen auftreten können, nämlich wenn es um Polyole oder Kohlenhydrate geht, so spielt die Kontrolle der Reaktion in diesem Fall eine besonders wichtige Rolle. Ein Beispiel dafür ist die Oxidation von Glucose in *D*-Gluconsäure, die als Chelat-Agenz und als Intermediat in der Pharma- und Lebensmittelindustrie Anwendung findet [106].

Tabelle 2.4: Oxidation primärer Monoalkohole zu den entsprechenden Aldehyden.

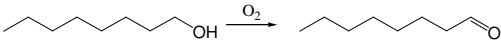
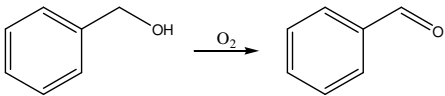
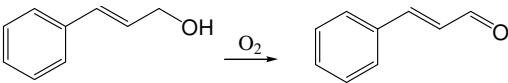
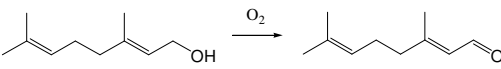
Reaktion	Katalysator	Y [%]	S [%]	Lit.
 1-Octanol → 1-Octanal	5%Pt-1%Bi/Al ₂ O ₃	76	85	[97]
 Benzylalkohol → Benzaldehyd	0,5%Pd/Al ₂ O ₃	87	95	[98]
	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	> 98	>99	[99]
 Zimtalkohol → Zimtaldehyd	5%Pt-0,8%Bi/Al ₂ O ₃	94	>98	[100]
	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	98	98	[99]
 Geraniol → Citral	5%Pt-1%Bi/Al ₂ O ₃	> 99	>99	[101]
	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	86	97	[99]

Tabelle 2.5: Oxidation primärer Monoalkohole zu den entsprechenden Carbonsäuren.

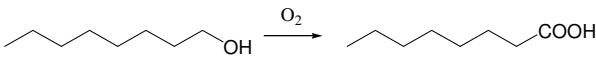
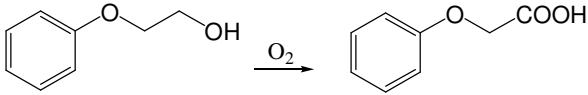
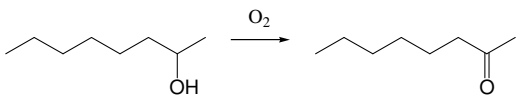
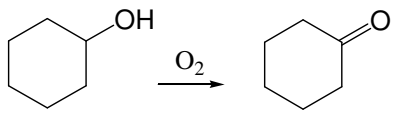
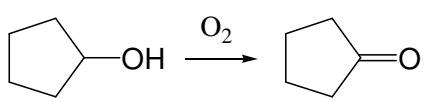
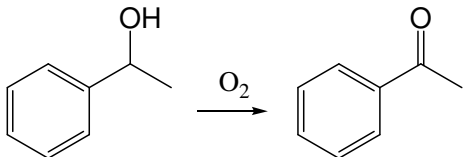
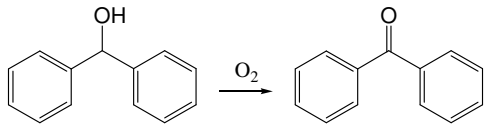
Reaktion	Katalysator	Y [%]	S [%]	Lit.
 1-Octanol → 1-Octansäure	5%Pt-1%Bi/Al ₂ O ₃	93	97	[101]
 2-Phenoxyethanol → 2-Phenoxyessigsäure	10%Pd/C + Bi(NO ₃) ₃	100	100	[102]

Tabelle 2.6: Oxidation sekundärer Monoalkohole zu den entsprechenden Ketonen

Reaktion	Katalysator	Y [%]	S [%]	Lit.
	0,32%Pd/Al ₂ O ₃	80	>99	[104]
2-Octanol	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	95	>99	[99]
	0,32%Pd/Al ₂ O ₃	36	>99	[104]
Cyclohexanol	10%Pt/MgO	70	100	[105]
	10%Pt/MgO	100	100	[105]
Cyclopentanol	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	91	>99	[99]
	5%Pt-0,8%Bi/Al ₂ O ₃	97	>99	[103]
Phenylethanol	1,4%Ru/Al ₂ O ₃	>98	>99	[99]
	5%Pt-0,8%Bi/Al ₂ O ₃	99	100	[103]
Diphenylmethanol				

Mittlerweile ist die heterogen katalysierte Glucose-Oxidation eine intensiv untersuchte und weitgehend optimierte Reaktion [34, 35, 106-113]. Bekannt als sehr aktive Katalysatoren für diese Reaktion sind Platingruppenmetalle, die aber die Tendenz zur schnellen Deaktivierung zeigten [106-111]. Die Anwendung von Gold-Katalysatoren in der Glucose-Oxidation [34, 35, 112, 113] zeigte sich jedoch als erfolgreiche Lösung sowohl für das Deaktivierungsproblem als auch hinsichtlich einer hohen Ausbeute zu *D*-Gluconsäure.

Der gleiche Trend lässt sich in den wissenschaftlichen Mitteilungen zur Oxidation von Polyolen wie beispielsweise Ethylenglycol bzw. 1,2-Propandiol wieder finden. Die katalytischen Eigenschaften werden durch Verwendung von geträgerten Gold-Katalysatoren stark erhöht, was Tabelle 2.7 beispielhaft illustrieren soll.

Tabelle 2.7: Ethylenglycol-Oxidation in Abhängigkeit des Katalysators.

Ethylenglycol		Glyoxylsäure		
Katalysator	TOF [h ⁻¹]	Y [%]	S [%]	Lit.
9 % Pt/C	7	100	100	[114]
5 % Pt/C	475	67	71	[90]
5 % Pd/C	500	73	77	[90]
1 % Au/C	1000	93	100	[90]

2.2.2 Mechanismus der Alkohol-Oxidation

Wie im vorherigem Kapitel anhand bekannter Systeme gezeigt wurde, ist die heterogen katalysierte Gewinnung von aldehyd-, keton- und carbonylfunktionalisierten Produkten aus den entsprechenden Mono- bzw. Polyalkoholen eine bedeutende und umweltfreundliche Alternative zu den herkömmlichen stöchiometrischen bzw. enzymatischen Prozessen (z.B. die *D*-Gluconsäure-Ausbeute aus der enzymatischen Herstellung beträgt 20-30 mmol/h/g_{Katalysator} gegen 2 mol/h/g_{Katalysator} aus der heterogen katalysierten Glucose-Oxidation [115]). Daher ist es umso wichtiger, ein gutes Verständnis der Abläufe während der Alkohol-Oxidation zu erzielen. Schon Mitte des 20. Jahrhunderts wurde postuliert, dass Oxidationsreaktionen an Metalloberflächen über einen Dehydrierungsschritt des Eduktes verlaufen, dem die Oxidation des adsorbierten Wasserstoffes mit dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff folgt [116, 117]. Diese

Hypothese wurde durch experimentelle Befunde bestätigt. Einerseits weisen Oxidationsversuche mit markiertem Sauerstoff als Oxidationsmittel keine Produkte mit ^{18}O auf [118] und andererseits entspricht das elektrochemische Potential von Platin-Katalysatoren in Alkohol-Lösungen dem Wert der Wasserstoff-Elektrode, was impliziert, dass die Platin-Oberfläche mit Wasserstoff bedeckt ist [119, 120]. Dafür, dass während der Reaktion Wasserstoff entsteht, sprechen weitere experimentelle Befunde. Kuster *et al.* z. B. berichteten über die mögliche Explosionsgefahr der sich bei der heterogen katalysierten Alkohol-Oxidation bildenden H_2/O_2 -Mischung, vor allem dann, wenn der Katalysator hoch aktiv, d.h. promotiert ist [121]. Die Autoren teilten mit, dass Experimente zur Glucose- und Galactose-Oxidation mit reinem Sauerstoff und einem Pt/Bi-Katalysator zu Explosionen im Labor geführt haben [122]. Weiterhin wurden bei diesen Reaktionen neben den erwarteten Oxidationsprodukten auch Hydrierungsprodukte detektiert; beispielsweise Sorbit im Falle der Glucose-Oxidation [34, 38, 123, 124].

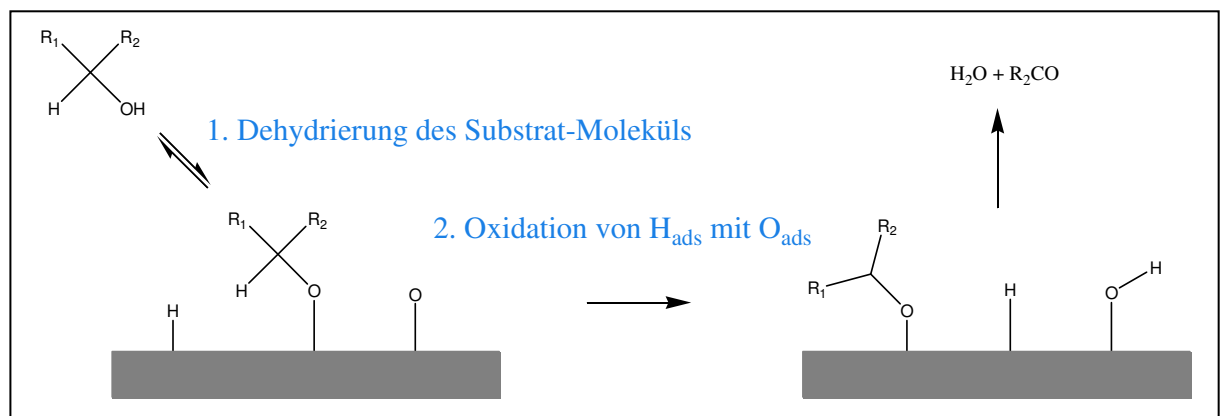


Abbildung 2.2: Oxidative Dehydrierung bei der heterogen katalysierten Alkohol-Oxidation.

Es wird aufgrund der genannten Erkenntnisse im Allgemeinen akzeptiert, dass heterogen katalysierte Alkohol-Oxidationen über eine oxidative Dehydrierung (Abbildung 2.2) verlaufen [96, 107, 108].

Der vorgeschlagene Mechanismus, der über den Hydrid-Transfer vom Alkohol zum Metall und die gleichzeitige Reduktion der Oberflächen-Hydroxylgruppe bzw. des Sauerstoffs verläuft, wird mit zwei verschiedenen Mechanismen erklärt. Da diese Reaktion nicht nur im basischen, sondern auch im sauren Medium stattfindet, wurde zunächst vorgeschlagen, dass die Reaktion vollständig an der Katalysator-Oberfläche abläuft [109, 125, 126]. Dabei wird zunächst das Edukt zum entsprechenden Alkoxid und in einem zweiten Schritt zum Aldehyd

dehydriert (Abbildung 2.3). Dieser reagiert im wässrigen Medium rasch zum geminalen Diol, der durch Dehydratisierung zur Carbonsäure reagiert.

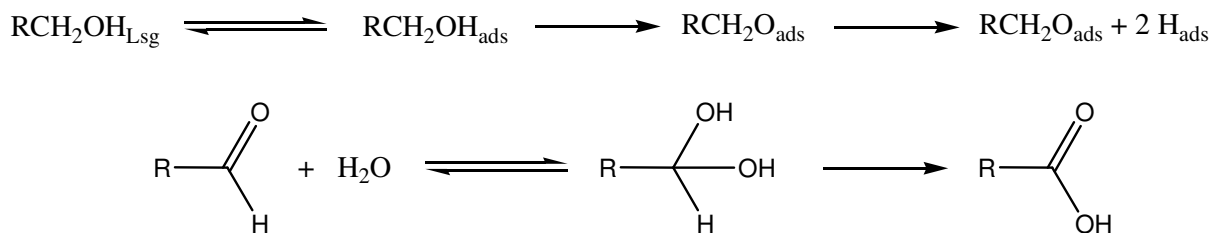


Abbildung 2.3: Oberflächenchemie (1) der oxidativen Dehydrierung von Alkoholen.

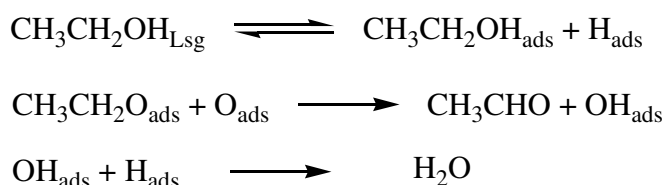


Abbildung 2.4: Oberflächenchemie (2) der oxidativen Dehydrierung von Ethanol.

Im Gegensatz dazu haben Kuster *et al.* auf der Basis kinetischer Modellierungen postuliert, dass die Platin-katalysierte Ethanol-Oxidation nach einer anderen Oberflächenchemie verlaufen muss. Ethanol wird, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, zwar zu einer Ethoxid-Spezies ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}$), nicht aber weiter zum Aldehyd dehydriert. Die Ethoxid-Spezies reagiert nämlich direkt mit dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff weiter (s. Abbildung 2.4). Das dabei entstehende Hydroxid reagiert mit dem adsorbierten Wasserstoff, wobei Wasser freigesetzt wird [127, 128]. Neben den in Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellten Oberflächenreaktionen wird in der Literatur beispielsweise auch über die in situ Bildung von Wasserstoffperoxid berichtet [113, 129, 130]. Die Hypothese der Entstehung von H_2O_2 wurde durch UV-Analyse und durch H_2O_2 -Zersetzung mit MnO_2 unterstützt [130]. Davis *et al.* konnten außerdem zeigen, dass die H_2O_2 -Konzentration direkt mit der Katalysator-Performance korreliert. Bei Reduzierung der H_2O_2 -Konzentration durch MnO_2 -Zugabe wurden die höchsten Selektivitäten zu Glycerinsäure erzielt (83 % bei 50 % Umsatz gegenüber 62 % bei gleichem Umsatz ohne MnO_2 -Zugabe [130]).

Demnach ist es noch umstritten, welche Schritte auf der Katalysator-Oberfläche tatsächlich auftreten, nicht jedoch, dass die Reaktion allgemein über eine oxidative Dehydrierung verläuft. Selbst bei Katalysatoren, die durch Zugabe eines Zweitmetalls modifiziert wurden,

trifft der Reaktionsmechanismus zu. Hier wird jedoch meist ein durch diese Modifizierung stark verändertes Produktspektrum hervorgerufen. Da es im Allgemeinen bekannt ist, dass Platin- bzw. Palladium-Katalysatoren stark zu Überoxidation tendieren, d.h. zur Deaktivierung durch Blockierung der Aktivzentren infolge der Oxidation, wurden diese mit dem primären Zweck der Stabilitätserhöhung mit Zweitmetallen dotiert. Ein bekanntes Beispiel dafür sind bimetallische Pt/Bi- bzw. Pd/Bi-Katalysatoren. Besson *et al.* z.B. haben über ihre Untersuchung der Pd-Bi/C-katalysierten Glucose-Oxidation berichtet, dass Sauerstoff auf Bismut adsorbiert und damit die Überoxidation des Palladiums, durch Adsorption von OH- oder O-Spezies, unterdrückt wird [106]. Diese Ergebnisse, basierend auf kalorimetrischen Messungen, zeigen außerdem, dass die gemessenen Adsorptionswärmen von Sauerstoff auf der Metalloberfläche zur Oxidation von metallischem Bismut zu Bi_2O_3 entsprechen. Sie schlugen vor, dass diese Reaktion auch über die oxidative Dehydrierung der Glucose verläuft, wobei sie dem Bismut eine schützende Rolle gegenüber der Überoxidation des Palladiums zuschreiben (Abbildung 2.5).

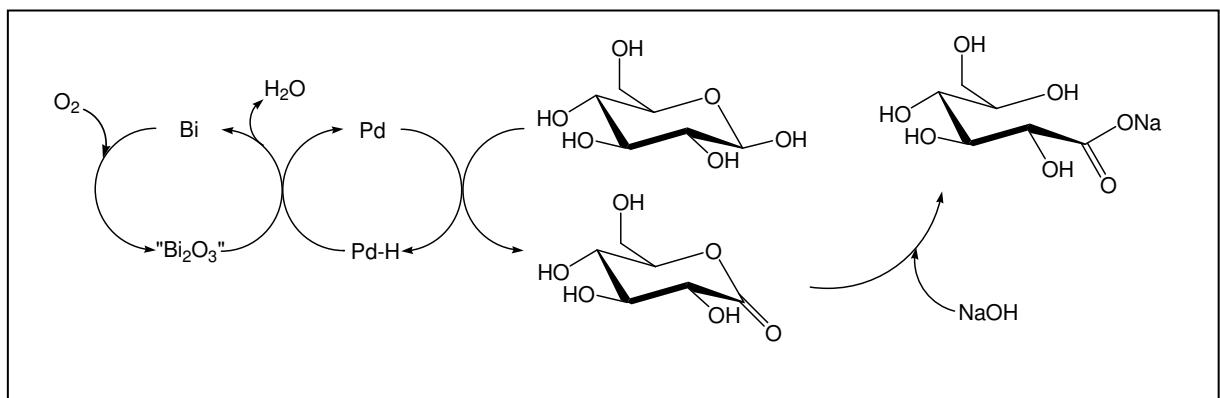


Abbildung 2.5: Vorgeschlagener Mechanismus der Pd-Bi/C-katalysierten Glucose-Oxidation [106].

2.2.3 Struktursensitivität heterogen katalysierter Reaktionen

Da heterogen katalysierte Reaktionen häufig von der Dispersion der katalytisch aktiven Phase beeinflusst werden, was gerade für Gold-Katalysatoren für eine Reihe von katalytischen Umsetzungen gezeigt wurde [31, 34, 84, 131-135], soll hier auf die Struktursensitivität näher eingegangen werden. Letztere umfasst jedoch nicht nur die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität und/oder Selektivität zu einem gewünschten Produkt (Abbildung 2.6), sondern vielmehr ist die Morphologie des Metalls von hoher Relevanz bei der Betrachtung der Struktursensitivität einer Reaktion. Genauer gesagt sind die geometrischen,

elektronischen, struktur- und substratspezifischen Eigenschaften entscheidend dafür, ob der Verlauf einer heterogen katalysierten Reaktion von der Morphologie des Katalysators abhängig und somit struktursensitiv ist.

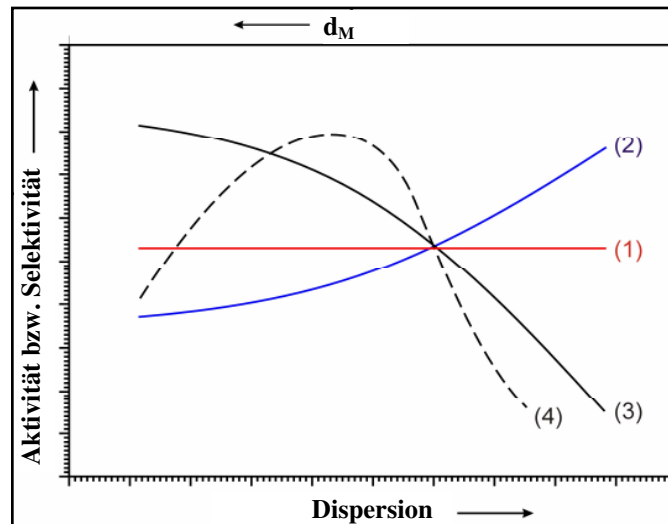


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Katalysator-Performance von der Metall-Dispersion [195].

(1): Die katalytischen Eigenschaften sind unabhängig von der Metall-Dispersion.

(2), (3), (4): Die Metall-Dispersion des Katalysators beeinflusst stark die katalytischen Eigenschaften.

Als Beispiel für die eigentliche Komplexität der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in einer heterogen katalysierten Reaktion sind die Arbeiten von Mohr *et al.* [76, 77] an der Gold-katalysierten Acrolein-Hydrierung zu nennen. Es ist den Autoren gelungen, die Aktivzentren des Gold-Katalysators nach einer Modifizierung des monometallischen Katalysators mit Indium zu identifizieren. Die Morphologie der präparierten Au-In/ZnO-Katalysatoren wird in Abbildung 2.7 veranschaulicht. Die HRTEM-Aufnahmen und die statistische Auswertung einer Vielzahl von Partikeln zeigen deutlich, dass Indium bevorzugt auf den Gold-Flächen angelagert ist. Diese Indium-Zugabe zu dem Gold-Katalysator beeinflusste nicht die spezifische Ausbeute zum Hydrierprodukt der C=O-Gruppe (Allylalkohol), was dafür spricht, dass die Flächenplätze nicht die Aktivzentren für die Bildung des Allylalkohols sind. Dies bedeutete wiederum, dass die Hydrierung der Carbonylgruppe des Acroleins zum Allylalkohol bevorzugt an den Ecken und Kanten der Gold-Partikel stattfindet.

Damit wurde erfolgreich gezeigt, dass nicht nur primär die Partikelgröße des Aktivmetalls einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators ausübt, sondern auch u.a. die Struktur der Aktivzentren.

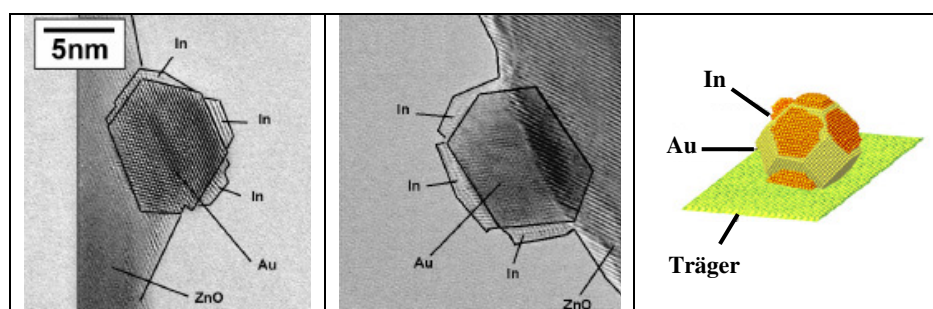


Abbildung 2.7: HRTEM Aufnahmen der Au-In/ZnO-Katalysatoren und schematische Darstellung der selektiven Anlagerung des Indiums auf die Gold-Flächen [77].

2.2.4 Ceroxid als Trägermaterial für Gold

Ceroxid geträgerte Edelmetall-Katalysatoren sind vor allem in Gasphasen-Oxidationsreaktionen bekannte leistungsfähige Katalysator-Systeme und finden dementsprechend breite Anwendung. Sie spielen insbesondere bei der CO-Oxidation und bei weiteren Reaktionen der Autoabgaskatalyse eine wichtige Rolle [136, 137]. Auch bei der Wassergas-Shift-Reaktion werden Au/CeO₂-Katalysatoren verwendet [138, 139]. Ihre Anwendung in Flüssigphasen-Reaktionen ist im Vergleich dazu noch beschränkt. Über die Flüssigphasen-Oxidation von Alkoholen mit Katalysatoren auf Ceroxid-Basis berichteten Corma *et al.* [140-142]. Sie konnten erfolgreich Ceroxid-geträgertes Gold in zahlreichen Oxidationen von Monoalkoholen (s. Tabelle 2.8) einsetzen.

Tabelle 2.8: Alkohol-Oxidation mit 0,5 % Au/CeO₂ [140]

Substrat	Hauptprodukt	U [%]	S [%]
3-Octanol	3-Octanon	97	>99
2-Phenylethanol	Acetophenon	92	97
2,6-Dimethylcyclohexanol	2,6-Dimethylcyclohexanon	78	94
1-Octen-3-ol	1-Octen-3-on	80	>99
Zimtalkohol	Zimtaldehyd	66	73
3,4-Dimethoxybenzylalkohol	3,4-Dimethoxybenzaldehyd	73	83

Weiterhin haben sie den Einfluss der spezifischen Oberfläche des Trägers auf die katalytische Aktivität untersucht. Das relevante Ergebnis dabei ist, dass die katalytische Performance von Au/CeO₂ direkt mit der Nanokristallinität des Ceroxids korreliert. Diesen Einfluss haben sie dem besonderen kooperativen Effekt zwischen Gold und Ceroxid zugeschrieben. Sie konnten anhand spektroskopischer Untersuchungen die Bildung von kationischem Gold beweisen, das durch die Bildung von Ce(III) und Sauerstoff-Fehlstellen im Ceroxid stabilisiert wird. Auf der Grundlage dieser experimentellen Befunde wurde der in Abbildung 2.8 dargestellte Mechanismus für die Au/CeO₂ katalysierte Oxidation vorgeschlagen. Auf der Oberfläche des Ceroxids werden durch Gold-Träger-Wechselwirkungen kationische Gold-Spezies gebildet (Abbildung 2.8, Schritt 1). Alkohole werden an Lewis-Sauren (LA) Zentren (Ce³⁺ an Sauerstoffleerstellen) adsorbiert (Abbildung 2.8, Schritt 2). Es folgt eine Hydridübertragung auf kationisches Gold oder Ce³⁺ und die Desorption der Produkte (Schritt 3 in Abbildung 2.8). Ce³⁺ kann mit Sauerstoff reagieren und ein radikalisches Cer-Superoxid bilden (Schritt 4, Abbildung 2.8). Diese Spezies wurde von Corma *et al.* im Rahmen von Studien zur Tieftemperatur-CO-Oxidation beobachtet [137]. Das Cer-Superoxid wird von Au⁺ oxidiert. Das entstehende Peroxid reagiert weiter zu Wasser und der Katalysezyklus wird geschlossen (Schritt 5, Abbildung 2.8).

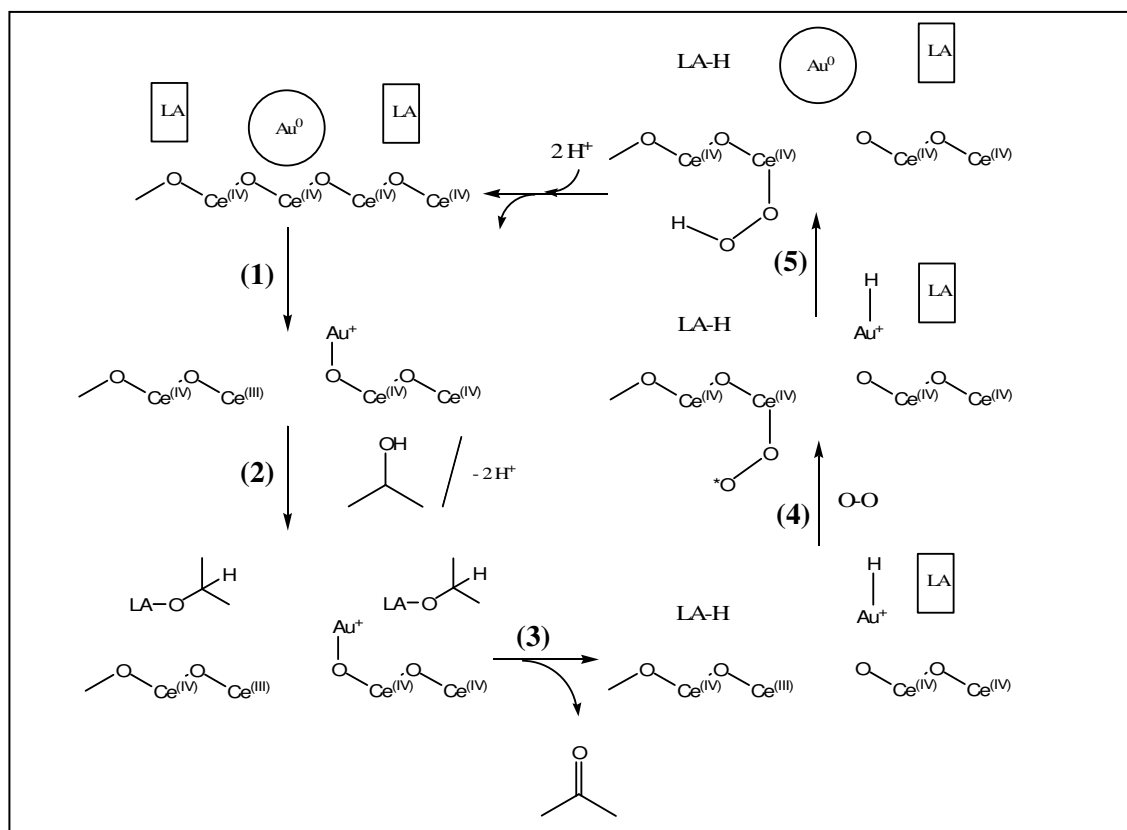


Abbildung 2.8: Vorgeschlagener Mechanismus der Au/CeO₂-katalysierten Alkohol-Oxidation [140] (LA: Lewis-Säure).

2.3 Glycerol-Oxidation

2.3.1 Die biokatalysierte Glycerol-Oxidation

Biokatalysierte Prozesse sind, reaktionstechnisch gesehen, dafür bekannt, dass sie nicht die hohen Raum-Zeit-Ausbeute erreichen, die in heterogen katalytischen Prozessen erzielt werden können [115]. Biokatalysierte Verfahren weisen weitere Nachteile auf, wie z.B. die Abtrennung der Mikroorganismen und die Abwasser-Entsorgung bzw. -Aufreinigung [92]. Trotzdem werden diese Verfahren in großem Maßstab eingesetzt, beispielsweise bei der Produktion von Ascorbinsäure [143-145] oder von *D*-Gluconsäure [146, 147]. Biotechnologische Produktionsverfahren finden breite Anwendung, denn Enzyme weisen hohe Regio- und Stereoselektivitäten auf. Dies ist auch der Fall bei dem Enzym *Gluconobacter Oxydans*, das u.a. Glycerol selektiv zu Dihydroxyaceton (DHA) oxidiert. Die Komplexität des Enzyms zeigt ein Ausschnitt in Abbildung 2.9.

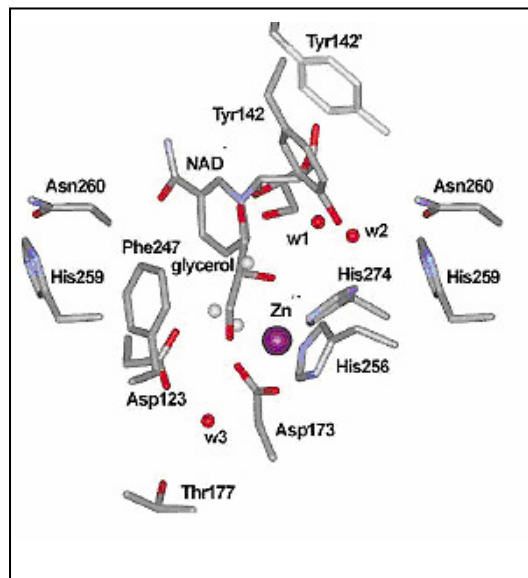


Abbildung 2.9: Ausschnitt des Aufbaus des Enzyms *Gluconobacter Oxydans* [156].

Die bakterielle Umsetzung von Glycerol zu Dihydroxyaceton wurde erstmals 1935 beschrieben [148, 149] und wird seit 1960 industriell angewandt [150]. Dihydroxyaceton wird in erster Linie als künstliches Bräunungsmittel in der Kosmetik-Industrie verwendet. Zudem wird DHA zu einem kleineren Anteil als Synthese-Baustein in der chemischen und pharmazeutischen Industrie verwendet [151, 152]. *Gluconobacter Oxydans* oxidiert zwar

Glycerol regioselektiv zu DHA, die Tonizität jedoch ist für den technischen Prozess ein limitierender Faktor. Sein Wachstum wird nämlich sowohl von DHA als auch von Glycerol gehemmt [153-155]. Um die Substrat-Inhibierung zu umgehen, muss die Glycerol-Konzentration möglichst gering gehalten werden, was die sehr niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten dieses Prozesses erklärt. Der Stand der Technik der DHA-Produktion ist eine sogenannte Fed-Batch-Fermentation, bei der Glycerol während der Reaktion so zudosiert wird, dass die gesamte Konzentration niedrig, aber konstant bleibt [157]. Diese Reaktionsführung unterscheidet sich demnach von der batchweisen Reaktionsführung durch das veränderliche, umsatzabhängige Reaktionsvolumen (Semi-Batch-Reaktionsführung). Die Raum-Zeit-Ausbeute an DHA beträgt je nach Verfahren (Batch, Fed-Batch, Repeated-Fed-Batch) etwa 6 bis 8 g·l⁻¹·h⁻¹ [14-17].

2.3.2 Die heterogen katalysierte Glycerol-Oxidation

Die ersten Versuche, Glycerol heterogen katalytisch umzusetzen, wurden 1993 von der Gruppe um H. Kimura *et al.* publiziert [158-160]. Ihre Motivation bestand darin, zu zeigen, dass Glycerol nicht nur enzymatisch, sondern auch heterogen katalytisch selektiv zu Dihydroxyaceton oxidiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst klassische Oxidationsmetalle wie Pt, Pd und Ru im Batch-Reaktor unter atmosphärischem Druck eingesetzt. Darunter zeigte der Platin-Katalysator (5 % Pt/AC) eine nennenswerte Aktivität. Das gebildete Hauptprodukt war jedoch Glycerinsäure; Dihydroxyaceton wurde mit 4 % Ausbeute bei 37 % Umsatz gebildet. Optimierungsversuche zur Erhöhung der Selektivität zu DHA etwa durch Erhöhung der Metall-Dispersion oder des Metall-Gehalts brachten keinen merklichen Fortschritt. Aus diesem Grund wurde versucht, die katalytische Performance von Pt/AC durch Zugabe eines Zweitmetalls zu erhöhen. Hinsichtlich ihrer Promotor-Eigenschaften wurden Bi, Te, Pb, Sb und Se getestet, von denen lediglich Bismut eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften des Pt/AC-Katalysators lieferte. Die besten Ergebnisse ergab der optimierte 1%Bi-5%Pt/AC-Katalysator mit 20 % Ausbeute an Dihydroxyaceton bei 25 % Umsatz [158].

Dass der pH-Wert der Reaktionslösung einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf der Glycerol-Oxidation ausübt, wurde erstmals von Gallezot *et al.* verdeutlicht [107, 108, 161]. Sie untersuchten die aerobe Pt- und Pd/AC-katalysierte Reaktion mit dem Unterschied, dass sie den pH-Wert der Reaktionsmischung über die Reaktionszeit

kontrollierten. Damit konnten sie zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem 5 % Pd/AC-Katalysator mit dem pH-Wert, im Bereich 5 bis 11, steigt (Abbildung 2.10).

Somit könnte die Beobachtung von Kimura *et al.*, dass die Pd/AC Katalysatoren kaum Aktivität in der Glycerol-Oxidation zeigen, auf einen pH-Wert-Effekt zurückgeführt werden. Das von Gallezot *et al.* erhaltene Hauptprodukt war jedoch das Oxidationsprodukt der primären Alkohol-Funktion von Glycerol, nämlich Glycerinsäure. Sie erreichten mit dem Pd-Katalysator und einem pH-Wert von 11 maximale Ausbeuten von etwa 70 % bei Umsätzen von 90 bis 100 %. Weitere Oxidationsprodukte von Glycerol wurden mit Selektivitäten kleiner als 10 % erhalten. Versuche mit Bismut promotierten Pd-Katalysatoren zeigten niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten ohne dass die Selektivität zu Glycerinsäure bzw. DHA erhöht wurde.

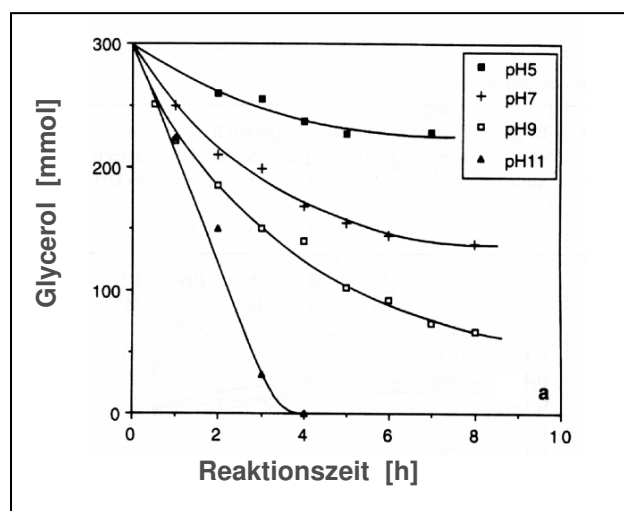


Abbildung 2.10: Einfluss des pH-Wertes auf die Pd/C-katalysierte Glycerol-Oxidation [161].

Gallezot *et al.* konnten bestätigen, dass der pH-Wert bei der Glycerol-Oxidation in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators optimiert und kontrolliert werden muss, indem sie die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Glycerol-Oxidation in Abhängigkeit des pH-Wertes der Reaktionslösung und des eingesetzten Katalysators berechneten (Tabelle 2.9).

Nicht nur die Aktivitäten, sondern auch die Selektivitäten der Katalysatoren ändern sich drastisch mit dem pH-Wert der Reaktionslösung. In Abbildung 2.11 ist die DHA-Ausbeute gegen den Glycerol-Umsatz in Abhängigkeit des pH-Wertes beispielhaft dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen, dass zur Maximierung der Ausbeute zum gewünschten Produkt der pH-Wert optimiert werden muss. Wird die Reaktion mit dem Pt-Bi/C-Katalysator im sauren

Milieu durchgeführt, so lässt sich die Ausbeute zugunsten von DHA erhöhen (Abbildung 2.11). Die höchste erhaltene Anfangsselektivität zu DHA betrug 80 %, wobei der Katalysator sehr schnell mit der Reaktionszeit deaktivierte, was auf chemische Vergiftung durch starke Adsorption der Säure zurückgeführt wurde [161].

Tabelle 2.9: pH-Wert- und katalysatorabhängige Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Glycerol-Oxidation [161].

Katalysator	r_o [mmol/h·mmol _{Metal}] als Funktion des pH-Wertes				
	2	5	7	9	11
Pd/C	k. A.	26	58	96	109
Pt/C	107	174	375	300	k. A.
Pt-Bi/C	112	177	203	277	347

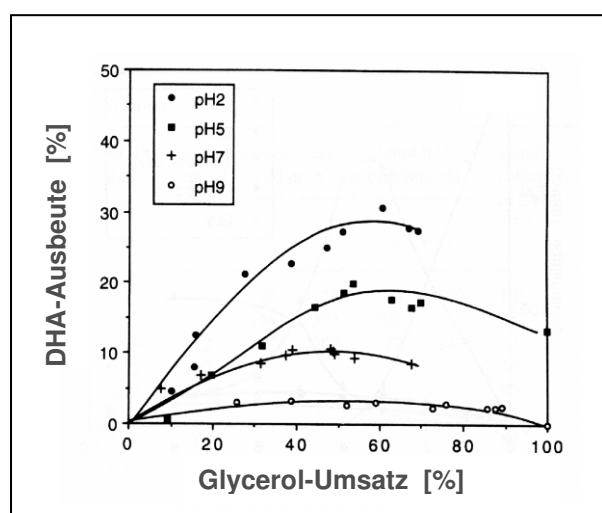


Abbildung 2.11: Einfluss des pH-Wertes auf die DHA-Ausbeute bei der Pt-Bi/C-katalysierten Glycerol-Oxidation [161].

Wie im Abschnitt 2.1.2 vorgestellt, sind Gold-Katalysatoren in der Lage, selektiv eine Alkohol-Funktion in einem Polyol zu oxidieren. Es liegt daher nahe, ihre katalytische Performance auch in der Glycerol-Oxidation zu testen. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass alle im Folgenden vorgestellten Untersuchungen der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation, im Gegensatz zu denen von Kimura *et al.* und Gallezot *et al.*, nicht unter atmosphärischem Druck durchgeführt wurden. Dies bedeutet gleichzeitig, dass diese Versuche ohne pH-Kontrolle durchgeführt wurden. Da es sich um Batch-Versuche handelt, wurde, wenn notwendig, der pH-Wert entsprechend des gewünschten Wertes am Anfang der Reaktion eingestellt und nicht mehr nachreguliert. Folglich änderte sich bei diesen Versuchen der pH-Wert während der Reaktion in Abhängigkeit des Umsatzes.

In erster Linie untersuchten die Gruppen Hutchings *et al.* [60, 162-165] und Prati *et al.* [69, 135, 166-169] die goldkatalysierte Glycerol-Oxidation. Nachdem Hutchings *et al.* beobachteten, dass Au/C-Katalysatoren unter atmosphärischem Druck im Gegensatz zu Pt/C- und Pd/C-Katalysatoren keine Aktivität zeigten, wurden die weiteren Versuche in einem Batch-Reaktor unter Sauerstoff-Drücken bis 6 bar durchgeführt [162, 165]. Dabei wurde die Glycerol-Anfangskonzentration, das molare Verhältnis Glycerol/Metall, die NaOH-Anfangskonzentration sowie der Sauerstoff-Druck variiert. In einem Versuch, durchgeführt ohne Zugabe von Base zur Reaktionslösung, konnte bestätigt werden, dass deren Anwesenheit für den Start der Reaktion notwendig ist. Ohne Base findet der erste Schritt der oxidativen Dehydrierung bei der Au/C-katalysierten Glycerol-Oxidation nicht statt. Durch Optimierung der genannten Reaktionsbedingungen konnte die Glycerol-Oxidation mit 100 % Selektivität zu Glycerinsäure bei 56 % Umsatz durchgeführt werden.

Intensiver haben Prati *et al.* den Einfluss der Präparationsmethode der Au-Katalysatoren auf den Reaktionsverlauf untersucht [166-168], da wie unter 2.1.2 erläutert, besonders bei Gold die Katalysator-Präparationsmethode ausschlaggebend für die katalytische Performance ist. Nach der Gold-Sol-Methode (GS) wurden 1%Au/C-Katalysatoren präpariert; dabei wurde der Einfluss des Stabilisators hinsichtlich der strukturellen katalytischen Eigenschaften untersucht. Bei dieser Methode wird die Gold-Vorläufer-Lösung zunächst zum metallischen Gold reduziert (siehe Punkte 2.1.2 und 4.1.1) und erst dann zur Träger-Suspension zugegeben. Dabei wird die kolloidale Gold-Lösung meist durch Zusatz von löslichen Polymeren stabilisiert. Prati *et al.* haben zu diesem Zweck Polyvinylalkohol (PVA), Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid (THPC) und Magnesiumcitrat (CIT) als

Stabilisator getestet [167]. Verglichen wurden diese Katalysatoren mit Katalysatoren, die u.a. mit der Incipient-Wetness-Methode (IW) präpariert wurden. Bei dieser Methode wird der Träger mit der Gold-Vorläufer-Lösung, ohne vorherige Reduktion, direkt getränkt. Die Testung dieser Katalysatoren in der Glycerol-Oxidation führte zum Ergebnis, dass diese in zwei Gruppen aufgeteilt werden können: Katalysatoren, die mittlere Gold-Partikelgrößen im Bereich von 3-6 nm und Katalysatoren, die viel größere Partikel aufweisen (etwa 20 nm). Die erste Katalysator-Gruppe zeigt hohe Aktivitäten in der Glycerol-Oxidation, die letztere wiederum hohe und vor allem beinahe umsatzunabhängige Selektivitäten bezüglich Glycerinsäure (Tabelle 2.10). Dass die Selektivitäten zu Glycerinsäure mit den aktivsten Katalysatoren (Au/C-GS-PVA und Au/C-GS-THPC) mit der Reaktionszeit abnehmen, erklärt sich aus der Abreaktion von Glycerinsäure zu Tartronsäure.

Tabelle 2.10: Einfluss der Präparationsmethode auf die Au/C-katalysierte Glycerol-Oxidation [167].

	Katalysator-Präparationsmethode			
	IW	GS-PVA	GS-THPC	GS-CIT
d_{Au} [nm]	16	3	6	20
S₅₀ [%]	80	47	52	75
S₉₀ [%]	78	35	45	75

S₅₀ und S₉₀: Selektivitäten zu Glycerinsäure bei jeweils 50 und 90 % Umsatz.

IW: Incipient-Wetness.

GS: Gold-Sol-Methode mit Polyvinylalkohol (PVA) bzw. Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) bzw. Magnesiumcitrat (CIT) als Stabilisator.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich, dass die Gold-Sol-Methode mit THPC bzw. PVA als Stabilisator zwar eine geeignete Methode ist, Gold-Nanopartikel im Bereich von 3-6 nm zu präparieren. Fokussiert man jedoch auf hohe Selektivitäten, so sind größere Au-Partikel anscheinend von Vorteil. An dieser Stelle soll daher betont werden, dass nähere Spekulationen über die eventuelle Struktursensitivität der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation anhand dieser Daten nicht zulässig sind. Es scheint nur, dass primär die Unterschiede der Partikelgrößenverteilungen der Katalysatoren für die Aktivitäts- bzw.

Selektivitätsunterschiede verantwortlich sind. Zu beachten ist aber, dass diese auf verschiedenen Wegen präpariert wurden. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass andere Effekte beispielsweise die Aktivierungsbedingungen, Einflüsse der verschiedenen Stabilisatoren bei der Gold-Sol-Methode oder der Gold-Gehalt diese Unterschiede hervorrufen können.

Weiterhin wurde von Prati *et al.* der eventuelle Promotor-Einfluss von Platin und Palladium auf Au/C-Katalysatoren untersucht [69, 135]. Diese wurden mit verschiedenen Varianten der Gold-Sol-Methode präpariert und mittels XRD und XPS charakterisiert [69]. Diese Daten ergeben, dass Gold in den präparierten bimetallicen Katalysatoren mit dem Zweitmetall als Legierung vorliegt. Weiterhin wurden die Gold-Partikelgrößen der Katalysatoren zu 2-3 nm bestimmt. Der Promotor-Einfluss wurde in der Glycerol-Oxidation im Vergleich zur katalytischen Performance der entsprechenden monometallicen Katalysatoren untersucht. Insgesamt wurde durch die Zugabe von Pd bzw. Pt zu den Au-Katalysatoren die Aktivität erhöht. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen liegt die Turn-Over-Frequency (TOF, definiert als die Anzahl der Reaktanden, die pro Aktivzentrum und pro Zeit reagieren) der bimetallicen Au-Pd/C bzw. Au-Pt/C Katalysatoren bei 1234 und 1435 h⁻¹, während sie für den monometallicen Au-Katalysator 780 h⁻¹ beträgt. Dabei bestand das Produktspektrum hauptsächlich aus Glycerinsäure, mit Selektivitäten im Bereich von 50-70 % und aus Tartronsäure sowie Glycolsäure, den Oxidationsprodukten von Folgereaktionen der Glycerinsäure. Einen Promotor-Einfluss nicht nur auf die katalytische Aktivität sondern auch auf die Selektivität wurde jedoch nur mit dem Au-Pd/C-Katalysator beobachtet. Die Selektivität konnte beim Dotieren des Gold-Katalysators mit Palladium von 62 % auf 77 % bei 50 % Umsatz und von 49 % auf 70 % bei 90 % Umsatz gesteigert werden.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen von Prati *et al.* einen entscheidenden Einfluss der Katalysator-Präparationsmethode auf den Reaktionsverlauf der Glycerol-Oxidation.

3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Biorohstoff Glycerol durch chemoselektive, heterogen katalysierte Oxidation zu verwerten. Somit wären die herkömmlich stöchiometrisch bzw. enzymatisch hergestellten hochwertigen Glycerol-Oxidationsprodukte auf einer effizienteren und umweltfreundlichen Route zugänglich. Besonders interessant und anspruchsvoll bei diesem Reaktionsnetzwerk ist eine auftretende Konkurrenz-Reaktion zwischen der Oxidation der primären und sekundären Alkohol-Gruppe des Glycerols. Erstere führt zu Glycerinsäure, und letztere zu Dihydroxyaceton (DHA). Beide sind aus industrieller Sicht hoch interessante Produkte, deren Herstellungsverfahren, wie im Kapitel 1 erläutert, nachteilig sind. Die Fragestellung lautet demnach:

- (1) Kann Glycerol durch geeignete Wahl des Katalysators und optimierte Reaktionsführung heterogen katalytisch mit hohen Umsätzen oxidiert werden?
- (2) Kann der erste Schritt dieser Reaktion, die Oxidation zu Glycerinsäure bzw. DHA, durch Optimierung von Verfahren und Katalysator gezielt und kontrolliert zu einer gewünschten Richtung mit hoher Selektivität gelenkt werden?

Zu diesem Zweck müssen zunächst die für die Flüssigphasen-Oxidation von Glycerol geeigneten Katalysator-Systeme ermittelt werden. Wie im Stand der Wissenschaft vorgestellt, ist es bekannt, dass geträgerte Gold-Katalysatoren in Flüssigphasen-Alkohol-Oxidationsreaktionen hohe Aktivitäten zeigen und je nach Reaktionsbedingungen sehr selektiv sein können [29-31, 39, 40, 85-87]. In der Literatur zur goldkatalysierten Glycerol-Oxidation wird jedoch über die Konkurrenz-Reaktion zwischen Oxidation der primären Alkohol-Funktion zu Glycerinsäure und der sekundären OH-Gruppe zu Dihydroxyaceton nicht berichtet. Es sind keine Arbeiten mit Gold-Katalysatoren bekannt, die die heterogen katalysierte Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton beschreiben, obwohl DHA als wichtiges Nebenprodukt beschrieben wird [158-161]. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse, sollen im Rahmen dieser Arbeit Gold-Katalysatoren präpariert und hinsichtlich ihrer Performance in der genannten Konkurrenz-Reaktion bei der Glycerol-Oxidation getestet werden. Um ein optimiertes Katalysator-System für diese Reaktion zu entwickeln, werden verschiedene Katalysator-Herstellungsmethoden und Trägermaterialien verwendet. Dabei kommen insbesondere verschiedene Varianten der Gold-Sol-Methode zum Einsatz, da diese

sich für die Herstellung von fein dispersen Gold-Nanopartikeln gut eignet [34, 84, 89, 170-176]. Mit der Gold-Sol-Methode sollen auch Katalysatoren mit verschiedenen Gold-Partikelgrößen präpariert werden, um die Struktursensitivität der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation zu untersuchen.

Als Trägermaterialien bieten sich Kohlenstoff-Träger als vorteilhafte Alternative zu den üblichen oxidischen Materialien an, da sie im ganzen pH-Bereich stabil sind, in Abhängigkeit der Kohlenstoff-Modifikation unterschiedliche Struktureigenschaften besitzen und außerdem den Vorteil der Edelmetall-Rückgewinnung erleichtern.

Die Reaktionen sollen zunächst in einem Batch-Reaktor durchgeführt werden. Dabei sollen die Reaktionsbedingungen durch Untersuchung des Einflusses der reaktionstechnischen Parameter optimiert und Umsatz sowie Selektivität zu den Produkten bestimmt werden. Stofftransport-Untersuchungen sollen das Arbeitsregime festlegen, in dem die stofftransportfreien kinetischen Daten gewonnen werden sollen. Anschließend soll die experimentell bestimmte Kinetik der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation durch ein geeignetes kinetisches Modell beschrieben werden.

Wie bereits erwähnt, verläuft die heterogen katalysierte Alkohol-Oxidation über die so genannte oxidative Dehydrierung [107-109]. Dabei ist es aus mechanistischen Gründen ausschlaggebend zu untersuchen, in wie weit die goldkatalysierte Glycerol-Oxidation vom pH-Wert der Reaktionslösung abhängt. Aus diesem Grund sollen Versuche unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden, um dabei den pH-Wert der Lösung während der Reaktion kontrollieren und optimieren zu können. Ferner soll untersucht werden, ob die Performance der Gold-Katalysatoren durch Modifizierung mit Zweitmetallen wie Platin bzw. Bismut verbessert werden kann. Schlussendlich soll überprüft werden, ob das für die Monoalkohol-Oxidation geeignete Au/CeO₂-Katalysatorsystem [140] sich auch für die selektive Glycerol-Oxidation eignet.

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Katalysator-Präparation

4.1.1. Gold-Sol-Methoden

Zur Herstellung von geträgerten nanodispersen Gold-Partikeln wurden verschiedene Methoden angewendet. Da aus der Literatur bekannt ist, dass sich die Gold-Sol-Methode für die Präparation von Gold-Nanopartikeln auf Kohlenstoff-Trägern besonders gut eignet [34, 84, 89, 170-176], wurde zunächst diese Methode für die Herstellung verschiedener Au/C-Katalysatoren verwendet. Als Kohlenstoff-Träger wurden verschiedene kommerziell erhältliche Kohlenstoff-Materialien wie Ruß, Graphit und Aktivkohle eingesetzt. Um die Glycerol-Oxidation auf Struktursensitivität zu prüfen, bestand ein Ziel der Katalysator-Präparation in der Herstellung unterschiedlicher Gold-Partikelgrößen. Dieses Ziel wurde über die Variation des Gold-Gehaltes und die Immobilisierungszeit des Au-Vorläufers erreicht. Zur Untersuchung des Träger-Einflusses wurden vergleichend auch oxidische Träger (u.a. MgO, Al₂O₃, TiO₂) unter Verwendung der Gold-Sol-Methode eingesetzt. Abbildung 4.1.1 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Herstellungsschritte. Genaue Angaben zur Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren sind im Anhang A2 aufgeführt.

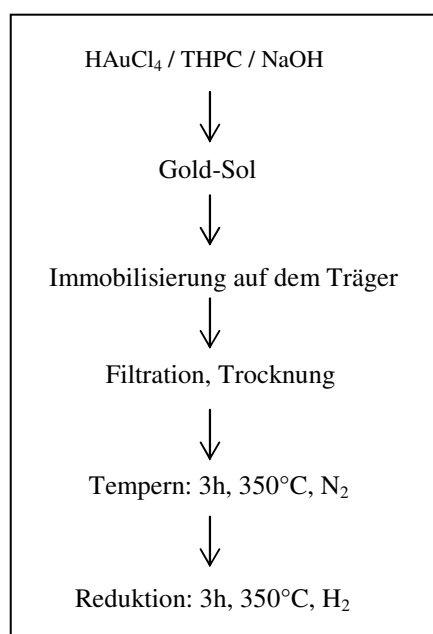


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Gold-Sol-Methode [nach 34, 175, 176].

Im ersten Schritt wird bei einer der vielen verschiedenen Varianten der Gold-Sol-Methode das Sol wie folgt vorbereitet: 7,5 ml einer 0,2 M NaOH Lösung werden in 232 ml H₂O vorgelegt, dazu werden unter Rühren 5 ml einer verdünnten THPC-Lösung (Tetrakis-hydroxymethylphosphoniumchlorid) zugegeben (Details zur Präparation: s. Anhang A2). Das THPC dient dabei als Schutzmolekül und gleichzeitig als Reduktionsmittel [177]. Nach 2 min Rühren wird die Gold-Lösung, die durch Lösen der Vorläufer-Verbindung HAuCl₄ in H₂O entsprechend des gewünschten Gold-Gehaltes erhalten wird, mit der THPC-Lösung vereinigt. Das so erhaltene Gold-Sol wird eine weitere Stunde gerührt. Wässrige Suspensionen der Träger werden 15 min im Ultraschall-Bad (Ultraschallfrequenz 35 kHz) behandelt und schließlich wird das Gold-Sol in die Träger-Suspension unter Rühren zugegeben. Nach 1h Rührzeit wird das Rühren beendet und die Suspension zur Immobilisierung über Nacht stehen gelassen. Der Filtration folgen mehrere Waschvorgänge mit H₂O bis das Filtrat chloridfrei wird (AgNO₃-Test). Nach Trocknung über Nacht (an der Luft) wird der Katalysator gemörsert und in zwei Schritten aktiviert. Zunächst wird der Katalysator unter Stickstoffstrom (100 ml/min) drei Stunden bei 350 °C getempert und anschließend im H₂-Strom reduziert (3h/350 °C/H₂, 100 ml/min).

Bei dieser Präparationsroute ist zu beachten, dass in Abhängigkeit der Wahl des Schutzmoleküls die Methode beliebig modifiziert werden kann. Der Vorteil der Anwendung von THPC als Stabilisator liegt daran, dass dieser auch gleichzeitig als Reduktionsmittel fungiert, was unter 5.2.2 genauer erläutert wird. Alternativ dazu kommen Makromoleküle, wie beispielsweise Polyvinylalkohol (PVA), in Frage, die aber ein zusätzliches Reduktionsmittel wie Natriumborhydrid benötigen. Auch diese alternative Route wurde angewendet, um Gold auf verschiedenen Trägern zu immobilisieren (siehe Anhang A2). Dazu wurde wie bei der Gold-Sol-THPC-Methode die kolloidale Gold-Lösung entsprechend dem gewünschten Gold-Gehalt vorbereitet. Bei dieser Lösung diente eine 2 Ma%ige Polyvinylalkohol-Lösung als Stabilisator und das Goldsalz wurde mit NaBH₄ reduziert. Anschließend wurde der Träger zugegeben. Nach 1 h Rührzeit wurde die Immobilisierung abgeschlossen und die Suspension über Nacht stehen gelassen. Die weiteren Schritte der Katalysator-Präparation (Filtration, Trocknung und Aktivierung) blieben gleich.

4.1.2 Fällungsmethoden

(a) Monometallische Gold/Träger-Katalysatoren

Ebenso in der Literatur schon gut bekannt und weitgehend vor allem für die Präparation von Gold-Nanopartikeln auf oxidischen Trägern verwendet, ist die Fällungsmethode [33, 47, 133, 170, 178-186]. Louis *et al.* beschreiben außerdem eine Methode, bei der nanodisperses Gold auf verschiedenen oxidischen Trägern durch Fällung mit Harnstoff erfolgreich präpariert werden können und der praktisch erhaltene Gold-Gehalt sich dem theoretischen Wert besonders gut nähert [178, 179]. Es wurden mit dieser so genannten DPU-Methode (Deposition-Precipitation with Urea) Gold-Partikel sowohl auf oxidischen Trägern als auch auf Kohlenstoff-Trägern präpariert. Ziel dabei war es, verschiedene Herstellungsmethoden besonders bezüglich der Goldpartikelgröße zu vergleichen. Bei dieser Fällungsmethode wurde zunächst eine 0,84 M wässrige Harnstoff-Lösung auf 80 °C unter Rückfluss erhitzt und dazu die nach gewünschtem Gold-Gehalt entsprechend konzentrierte HAuCl_4 -Lösung unter Rühren zugegeben (genaue Angaben siehe Anhang A2). Anschließend wurden eine 6,9 mM Magnesiumcitrat-Lösung und 5 g Träger zugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde bei 80 °C 4 h gerührt. Diese Suspension wurde dann filtriert, mit destilliertem H_2O gewaschen bis das Filtrat chloridfrei ist (AgNO_3 -Test), 2 h bei 100 °C unter Vakuum getrocknet und nach Abkühlen gemörsert. Die Aktivierung des Katalysators erfolgte durch Calcinierung 4 h mit Luft bei 300 °C.

(b) Bimetallische Gold/Träger-Katalysatoren

Weitere Fällungsmethoden wurden zur Herstellung geträgerter bimetallischer Gold-Katalysatoren angewendet; bei diesen wurde jedoch direkt eine Base wie Natronlauge oder Kaliumhydroxid als Fällungsagens verwendet [33, 133, 158, 161, 184, 185].

Bei der nach Kimura *et al.* beschriebenen Methode [158] wurden zur Herstellung des Katalysators 5 g Träger in 133 ml Wasser suspendiert. Innerhalb 30 min wurde eine Lösung der Metall-Vorläuferverbindungen in 14 ml 1,2 M HCl langsam zugegeben. Nach 5 h Rührzeit wurde der Suspension 4 g 20 %ige NaOH-Lösung zugetropft. Anschließend wurden 650 mg einer 12 %igen Natriumborhydrid-Lösung in 40 %iger NaOH-Lösung zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 30 min gerührt und anschließend filtriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dieser Methode wurden bimetallische

Katalysatoren mit Platin und Bismut sowie Gold und Bismut präpariert (genaue Angaben siehe Anhang A2).

Nach der Methode von Gallezot *et al.* [161] wird zur Reduktion anstelle von Natriumborhydrid Formaldehyd und KOH als Fällungsmittel statt NaOH verwendet. Für die Präparation eines Katalysators mit 8 % Platin und 3 % Bismut wurden 5 g Träger in 133 ml Wasser suspendiert. Dann wurden die Metallvorläufer, 910 mg H_2PtCl_6 und 240 mg BiCl_3 , in 20 ml 1,2 M HCl gelöst und innerhalb von 30 min zu der Trägersuspension getropft. Nach 5 h wurden 25 ml 20 %ige Formaldehydlösung und anschließend 11 ml 40 %ige KOH-Lösung zugetropft. Nach 30 min Rührzeit wurde der Katalysator abgesaugt, chloridfrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Im Falle der Herstellung von bimetalischen Gold-Platin-Katalysatoren mit einem Massenanteil an Gold von 1 % und einem Massenanteil an Platin von 0,5 %, werden 86 mg HAuCl_4 und 54 mg H_2PtCl_6 in 5 ml 1,2 M HCl gelöst. Nach der Imprägnierungszeit von 5 h wurden 10 ml 20 %ige Formaldehydlösung und anschließend 5 ml 40 %ige KOH-Lösung zugetropft. Alle anderen Schritte wurden wie oben beschrieben durchgeführt.

4.1.3 Präparation oberflächenreicher Ceroxide als Trägermaterial

Alle Katalysatoren in dieser Arbeit wurden bis auf die Ceroxid-geträgerten Gold-Katalysatoren mit kommerziell erworbenen Trägern präpariert. Wie ferner im Detail erläutert, sollten u.a. Ceroxide mit hohen Oberflächen zum Einsatz kommen. Um diese herzustellen wurden zwei in der Literatur beschriebene Methoden angewendet [187, 188].

(a) Fällungsmethode mit Harnstoff

Bei der ersten Methode wurde nach Stephanopoulos *et al.* Harnstoff als Fällungsmittel eingesetzt [187]. Dazu wurden 20 g Ammoniumcer(IV)nitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce(IV)(NO}_3)_6$ (36 mmol) in 500 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Dann wurden 250 ml einer wässrigen Harnstoff-Lösung (3M) innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Die Lösung wurde 8 h bei 90 °C gerührt. Während dieser Zeit fiel ein hydratisiertes Ceroxid als gelber, gelartiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit mindestens 2 Litern Wasser (70 °C) gewaschen, um das Ammoniumnitrat abzutrennen. Der Feststoff wurde 3 h am Vakuum bei 100 °C getrocknet und dann wie folgt calciniert:

Es wurde unter Luft (100 ml/min) von Raumtemperatur auf 400 °C mit einer Aufheizrampe von 2 K/min aufgeheizt. Nachdem diese Temperatur 4 h gehalten wurde, wurde abschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

(b) Fällungsmethode mit Ammoniak

Trovarelli *et al.* gehen von einer Fällung mit einer Ammoniak-Lösung aus [188]. Die Cer-Vorläufer-Verbindung, 11,2 g Cer(III)chlorid-Heptahydrat (30 mmol), und 9,4 g Cetyltrimethylammoniumbromid (26 mmol) wurden in 550 ml Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur wurden über einen Zeitraum von 150 Minuten 250 ml einer wässrigen Ammoniaklösung (25 %) zugegeben. Dabei fiel ein hydratisiertes Ceroxid als violetter Niederschlag aus. Die Suspension wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde weitere 90 h gerührt, wobei sich das hydratisierte Ceroxid in einen gelblichen, gelartigen Feststoff der Zusammensetzung $\text{CeO}_2 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$ [188] umwandelt. Dieser wurde dann abfiltriert, wobei im Filtrat ca. 100 ml Aceton vorgelegt werden sollten, um die durch das Detergenz auftretende starke Schaumbildung zu unterdrücken. Der Feststoff wurde mit 3 L Wasser und einem Liter Aceton gewaschen, an der Luft getrocknet und dann wie folgt calciniert:

Es wurde unter einem Luftstrom von 180 ml/min von Raumtemperatur auf 350 °C mit einer Aufheizrampe von 10 K/min aufgeheizt. Nachdem diese Temperatur 3 h gehalten wurde, wurde abschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.2 Katalysator-Charakterisierung

Die hergestellten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Gold-Gehalte mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000XL, ACA Berlin) bestimmt. Die Proben wurden hierzu in einer Mischung aus HF/HNO_3 in einer Mikrowelle (MDS-2000 von CEM) aufgeschlossen, um das zu quantifizierende Metall für die Analyse zugänglich zu machen.

Aufschluss über die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Pulverdiffraktometer der Firma Siemens D500, Institut für Materialwissenschaften der TU Darmstadt) gewonnen.

Eine mittlere Goldpartikel-Größe wurde aus Elektronenmikroskop-Aufnahmen durch Ausmessen von mindestens 300 Partikeln berechnet. Dazu stand ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV

(TEM, Philips CM 20 Ultra Twin 200 kV) und ein hochauflösendes Transmissions-elektronenmikroskop der Firma JEOL zur Verfügung (HRTEM JEOL, JEM 3010, 300kV). Für die elektronmikroskopische Untersuchungen wurde das Probenmaterial gemörsert, in Methanol dispergiert und anschließend bis zum Erreichen einer leichten Trübung verdünnt. Diese Lösung wurde dann auf einem Kupferdrahtgitter, das mit einer Kohlenstoff-Lochfolie beschichtet war, abgeschieden.

Die Träger bzw. die Katalysatoren wurden mittels N_2 -Physisorptionsmessungen charakterisiert (Autosorb 3B, Fa. Quantachrome). Zur Auswertung wurde die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Oberflächenbestimmung) angewendet. Für die Messungen wurde der Träger bzw. der Katalysator gemörsert, in eine Bürette überführt und anschließend im Vakuum auf 150 °C mit 10 K/min Heizrate erwärmt. Nach Abkühlen des Trägers auf Raumtemperatur wurde mit flüssigem Stickstoff auf –196 °C gekühlt und die Messung gestartet.

4.3 Durchführung der Glycerol-Oxidation

4.3.1 Reaktion im Batch-Reaktor

Zunächst wurden die Oxidationsexperimente in einem 300 ml Batch-Reaktor der Firma Parr (Abbildung 4.3.1) mit Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Drücken bis 10 bar durchgeführt.

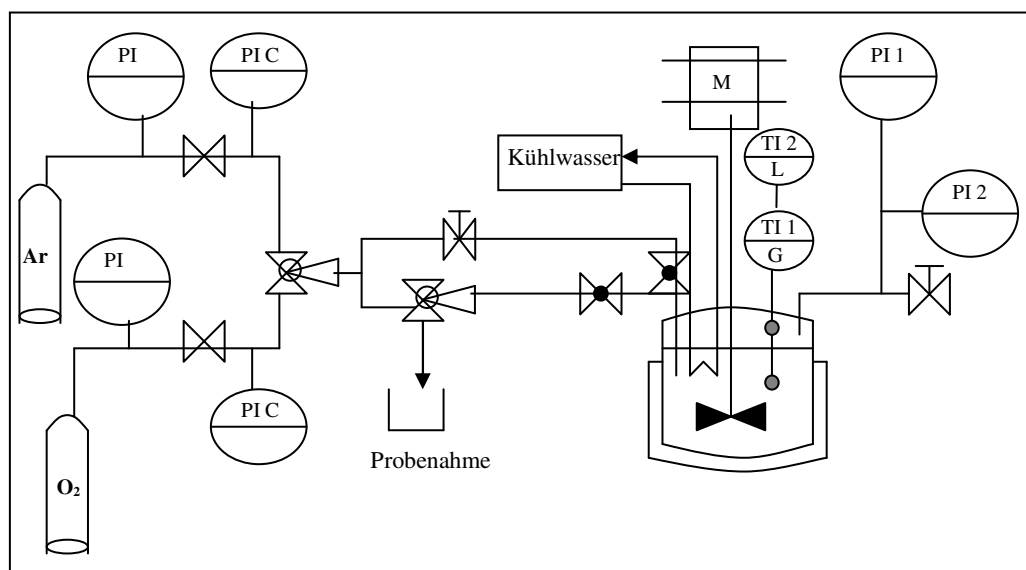


Abbildung 4.3.1: Schematischer Aufbau des Batch-Reaktors.

PI, PIC: Druckmesser und –regler

TI L, TI G: Temperaturmessung in der Flüssig- und Gasphase

M: Magnetkuppelungsrührer

In einem typischen Versuch wurden Glycerol-Lösung, Katalysator und Base im gewünschten Verhältnis im Reaktor eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Inertgas gespült (Argon) und unter Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt. War diese erreicht und stabil, so wurde die Gaszuleitung von Argon auf Sauerstoff umgeschaltet (siehe Abbildung 4.3.1) und die Rührgeschwindigkeit auf die für das Experiment gewünschte erhöht. Dies markierte den Reaktionsstart des Experimentes, da in der Zeit zwischen Reaktionsvorbereitung und Start der Oxidation keine Reaktion stattfinden kann (Inertisierung). Analyse der Proben der reinen Glycerol-Lösung und der Lösung direkt vor Umschalten von Argon auf Sauerstoff ergaben, dass die Konzentration sich in der Aufwärmphase nicht änderte.

Wenn nicht anders vermerkt, wurde die Oxidation drei Stunden durchgeführt. Über diesen Zeitraum wurden in regelmäßigen Abständen (0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 und 180 min) 500 μ l Probe entnommen. Diese wurden über einen Spritzenfilter filtriert, mit Eluent verdünnt und via High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC), wie im Folgenden näher beschrieben, analysiert. Die durch die Probenentnahme hervorgerufene Volumenänderung wird in den entsprechenden Rechnungen berücksichtigt. Experimente zeigten, dass die Anwesenheit des Katalysators notwendig ist, um Glycerol zu oxidieren, da ohne Katalysator keine Reaktion stattfand. Es wurden auch Versuche mit den entsprechenden Trägern durchgeführt (ohne Edelmetall), die ebenfalls keinen Umsatz zeigten.

In Tabelle 4.1 sind die experimentellen Bedingungen aufgelistet, unter denen die Versuche im Batch-Reaktor durchgeführt wurden. Im Anhang A1 sind die Versuchsdaten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente aufgeführt.

Tabelle 4.1: Untersuchungsbereich der durchgeführten Experimente im Batch-Reaktor.

Parameter	Untersuchungsbereich
Temperatur [$^{\circ}$ C]	25 ... 100
Sauerstoff-Druck [bar]	2 ... 10
Rührgeschwindigkeit [rpm]	500 ... 2000
Verhältnis NaOH/Glycerol [mol/mol]	0 ... 4
Glycerol-Konzentration [mol/l]	0,3 ... 1,5
Reaktionsvolumen [ml]	100

4.3.2 Reaktion unter atmosphärischem Druck

Weitere Experimente zur Glycerol-Oxidation wurden in einem 300 ml Glas-Reaktor unter atmosphärischem Druck mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt. Ein schematischer Aufbau der Anlage ist in Abbildung 4.3.2 dargestellt. Als Anhaltspunkt für die Wahl der Reaktionsbedingungen der ersten Versuche dienten Literaturquellen [162, 168].

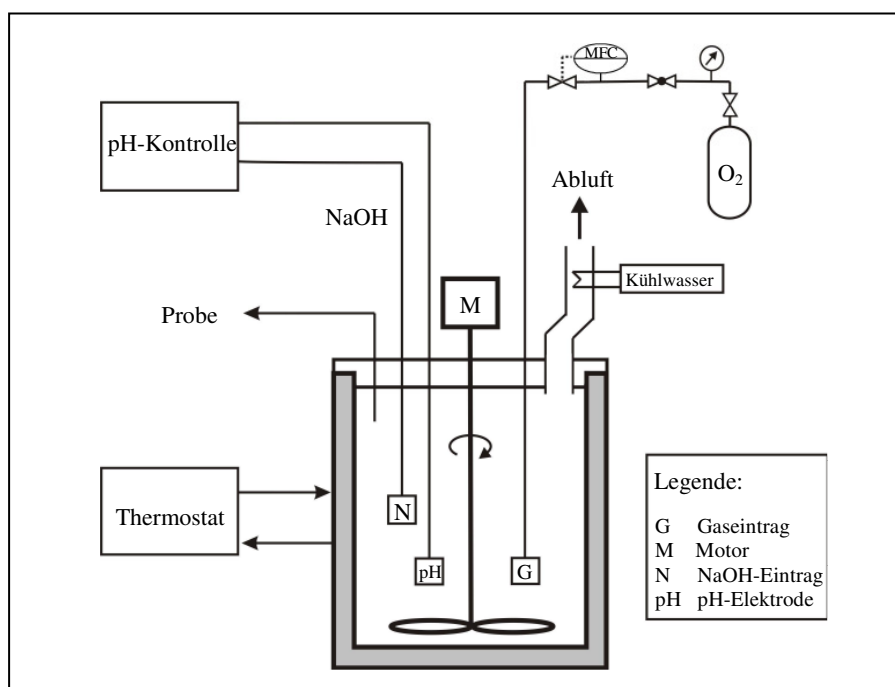


Abbildung 4.3.2: Schematischer Aufbau der Anlage zur Glycerol-Oxidation unter atmosphärischem Druck.

Versuche, die im Glas-Reaktor durchgeführt wurden, unterscheiden sich von denen im Batch-Reaktor durchgeführten Experimenten durch den Druck und die pH-Wert-Kontrolle. Diese wird mit einem automatisierten pH-Wert-Messgerät (Firma Metrohm, 720-KFS-Titrino) und durch Zugabe von 5 M NaOH gewährleistet. Der Sauerstoff-Durchfluss wird über einen Massendurchflussregler (MFC, Mass-Flow-Controller, Bronkhost) ebenfalls kontrolliert und kann bis 300 ml/min eingestellt werden.

In einem typischen Experiment zur Glycerol-Oxidation im Versuchsaufbau, dargestellt in Abbildung 4.3.2, wurde die wässrige Glycerol-Lösung (100 ml) mit der Katalysator-Menge im Reaktor vorgelegt, die dem gewünschten Glycerol/Au-Verhältnis (mol/mol) entspricht. Die Reaktionsmischung wurde zunächst auf den gewünschten pH-Wert durch Zudosieren von

NaOH gebracht und anschließend auf die Reaktionstemperatur (typischerweise 60 °C) unter Rühren (500 rpm) aufgeheizt. Die Reaktion wurde mit der Sauerstoff-Zuleitung durch die Fritte in das Reaktionsmedium gestartet. Das Einschalten von Sauerstoff markierte somit den Startpunkt der Reaktion. Die Reaktionen im Glasreaktor wurden über eine längere Zeit verfolgt als im Batch-Reaktor, typischerweise über fünf Stunden.

4.3.3 Analyse des Reaktionsgemisches

Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High-Performance-Liquid-Chromatography, HPLC). Der Chromatograph (HP 1100 Agilent Technologies) ist mit einer Protonenaustausch-Säule (Aminex HPX-87C, 300×7,5 mm) der Firma Biorad, einem Brechungsindex- (RID, Refractive-Index-Detector) und Ultra-Violett-Licht-Detektor (UV-VIS) ausgerüstet. Als Eluent wurde 0,01 M Schwefelsäure verwendet. Die Proben wurden zur Messung mit dem Eluent mit einem Dilutionsfaktor von 30 verdünnt. Dem Reaktionsgemisch wurden in verschiedenen Abständen 500 µl Probe entnommen, die zunächst über einen Spritzenfilter filtriert wurde, um den Katalysator aus der Reaktionslösung abzutrennen. Zur Analyse wurden 50 µl des Filtrats mit 1450 µl 0,01 M Schwefelsäure verdünnt. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl und die Messzeit 30 min. Die im Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation auftretenden Substanzen wurden mit den entsprechenden Referenzen zunächst identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte über die im Voraus bestimmten Kalibrierungsfaktoren aus den in Chromatogramme erhaltenen Peakflächen nach Gleichung 4.1 umgerechnet (Anhang A3):

$$c = \frac{\text{Fläche} \cdot 10^{-4}}{B \cdot M} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (\text{Gl. 4.1})$$

c	Konzentration [mol/L]
B	Kalibrierfaktor [mg/mL]
M	molare Masse [g/mol]

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung der Analysenmethode bestand darin, Glycerol und Dihydroxyaceton voneinander zu trennen, da beide Produkte sehr ähnliche Retentionszeiten im RID unter den oben angegebenen Messbedingungen aufweisen. Die genaue Quantifizierung von u.a. Glycerol ist jedoch von höchster Bedeutung für eine quantitative Bestimmung des Umsatzes. Darauf hin wurde eine Methode mit Hilfe des UV-Signals entwickelt, um Glycerol und Dihydroxyaceton nebeneinander genau quantifizieren zu

können. Im Anhang A3 ist eine komplette Auswertung der HPLC-Daten eines Experimentes zur Verdeutlichung beispielhaft aufgeführt.

In der Literatur zur Glycerol-Oxidation finden sich keine genauen Beschreibungen der verwendeten HPLC-Messmethoden und keine Angaben zur Dihydroxyaceton-Detektion [60, 69, 135, 162-169], obwohl gerade dieses Produkt als Herausforderung (Oxidation der sekundären OH-Gruppe) und Zielmolekül im Hinblick auf industrielle Anwendungsmöglichkeit gesehen wird. In den relevanten Publikationen fehlen die Angaben zum Volumenstrom des Eluenten [60, 162-165]. Um die in der Literatur verwendete Methode trotzdem nachvollziehen zu können, wurden mit den angegebenen Bedingungen (Eluent Konzentration, Säulentemperatur) die Flussgeschwindigkeit in einem großen Bereich (von 0,1 bis 1,5 mL/min) variiert. Daraus ergab sich keine optimale Trennmethode für das Produktspektrum der Glycerol-Oxidation. Es wurde nämlich entweder Glycerol von Dihydroxyaceton nicht getrennt oder, wenn diese getrennt wurden, überlappten dafür die Peaks von Glycolsäure und Glycerol. Es ist also fraglich, ob mit der in der Literatur angegebenen Messmethode tatsächlich alle Produkte detektiert bzw. quantifiziert werden können.

Weiterhin wurde die von der Gruppe Prati *et al.* angegebene Messmethode ebenso genauer untersucht, immer mit dem Hintergrund der problematischen Trennung von Glycerol und Dihydroxyaceton, die in der Literatur nicht erwähnt wird. Hier werden zwar Eluent-Konzentration und Flussgeschwindigkeit angegeben, dafür fehlt in jeder Publikation systematisch die Angabe zur Säulentemperatur [69, 135, 166-169]. In unserem Labor wurde eine Reihe von Messungen mit Reaktionslösungen durchgeführt, wobei die Säulentemperatur zwischen 30 und 80 °C variiert wurde. Hierbei wurde wieder keine optimale Trennmethode erhalten.

Werden nun alle getesteten Messmethoden bezüglich der Trenneffizienz in Abhängigkeit der Messbedingungen betrachtet, so lieferte die Messung mit 0,01 M Schwefelsäure, einer Flussrate von 0,5 ml/min und einer Säulentemperatur von 60 °C mit der Doppeldetektion (UV und RID) die besten Trennergebnisse (Beispielchromatogramm s. Anhang A3).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Glycerol-Oxidation im Batch-Reaktor

5.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Neben den strukturellen Katalysator-Eigenschaften beeinflussen reaktionstechnische Parameter den Reaktionsverlauf entscheidend. Bei dem komplexen Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation ist es umso wichtiger, den Einfluss der Reaktionsbedingungen zu untersuchen, um den optimalen Arbeitsbereich hinsichtlich Aktivitäts- und Selektivitätsmaximierung zu ermitteln. Wie in der Beschreibung der experimentellen Durchführung schon erläutert (s. Seite 36), ist die Anwesenheit der Base aufgrund des Reaktionsmechanismus für den Start der Reaktion notwendig. Bei der batchweisen Reaktionsführung wird eine bestimmte Menge an NaOH vorgelegt, so dass der pH-Wert zu Beginn der Reaktion im Basischen liegt. Im Verlauf der Reaktion jedoch sinkt der pH-Wert mit der Produktbildung ab. Es stellt sich also die Frage nach der optimal vorzulegenden Menge an Base. In einem ersten Experiment konnte bestätigt werden, dass der erste Schritt dieser Reaktion, nämlich die Dehydrierung des Glycerols, ohne Base nicht stattfindet (Abbildung 5.1.1).

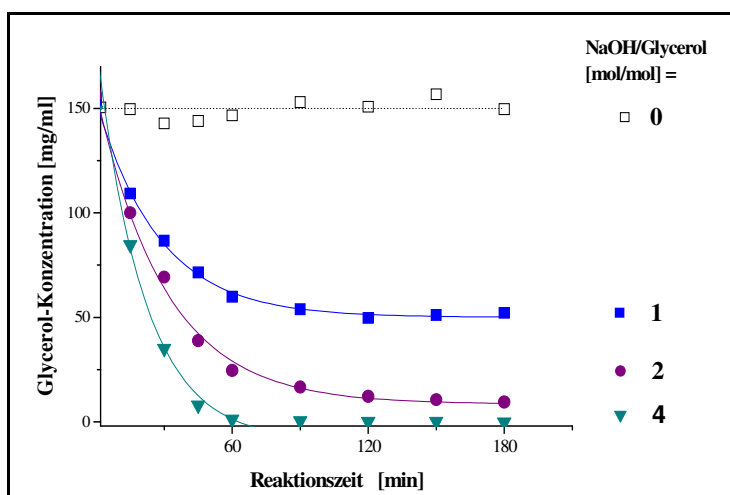


Abbildung 5.1.1: Zeitlicher Glycerol-Konzentrations-Verlauf in Abhängigkeit des molaren NaOH/Glycerol-Verhältnisses mit dem Au₁/BP-GS-Katalysator.

Experimentelle Bedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], p_{O2} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

In weiteren Experimenten wurde das molare Verhältnis NaOH/Glycerol variiert, um den Einfluss der Anfangskonzentration der Base auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen (Abbildung 5.1.1). Werden Glycerol und NaOH im gleichen molaren Verhältnis eingesetzt, so wird Glycerol innerhalb 60 min Reaktionszeit zu ca. 62 % umgesetzt. Der zeitliche Verlauf der Glycerol-Konzentration zeigt jedoch, dass dann keine Reaktion mehr statt findet. Wird nun die vorgelegte Menge an Base erhöht, so wird Glycerol nahezu vollständig umgesetzt zu ca. 95 % nach 3 h Reaktionszeit. Bei dem durchgeführten Experiment mit dem molaren Verhältnis NaOH/Glycerol von 4 wird Glycerol schon innerhalb der ersten Reaktionsstunde vollständig umgesetzt. Diese Versuchsreihe verdeutlicht den entscheidenden Einfluss der Basen-Konzentration auf den Reaktionsverlauf. Mit steigender NaOH-Konzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Glycerol-Oxidation (Abbildung 5.1.2).

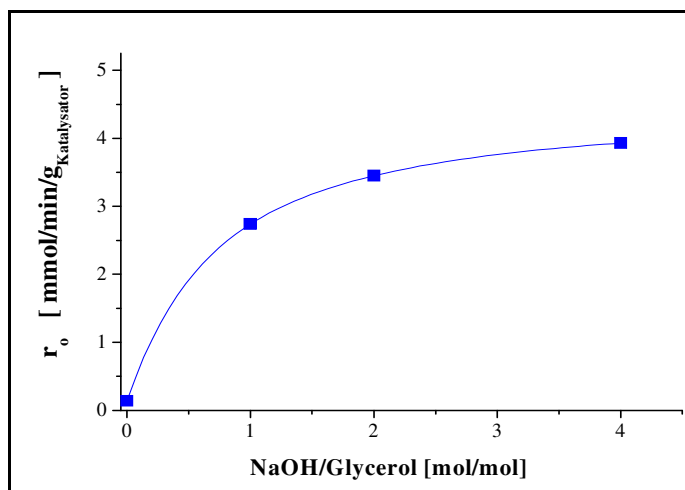


Abbildung 5.1.2: Glycerol-Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Glycerol-Oxidation (r_0) in Abhängigkeit des molaren NaOH/Glycerol-Verhältnisses.

Experimentelle Bedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au₁/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

Ausschlaggebend für dieses komplexe Reaktionsnetzwerk ist jedoch nicht nur die Aktivität bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Produktverteilung. Wie wirkt sich der Einfluss der Base-Konzentration auf die Selektivität aus? Für die Versuche mit einem molaren NaOH/Glycerol-Verhältnis von 1 und 2 werden zwei Hauptprodukte gebildet: Glycerinsäure und Tartronsäure (Abbildung 5.1.3). Die höchste Selektivität wird für Glycerinsäure erreicht mit 60 % bzw. 55 % und diese bleibt über die Reaktionszeit konstant. Beobachtet man die c/t -Verläufe der Produkte für den Versuch mit einem molaren Verhältnis

NaOH/Glycerol von 4 (Abbildung 5.1.1), so fällt auf, dass im Gegensatz zu den Versuchen, durchgeführt mit molaren Verhältnissen 1 bzw. 2, sich die Produktverteilung mit der Zeit ändert. Um dieses Verhalten vollständig zu beobachten, wurde ein Langzeitversuch über 14 Stunden durchgeführt (Abbildung 5.1.4).

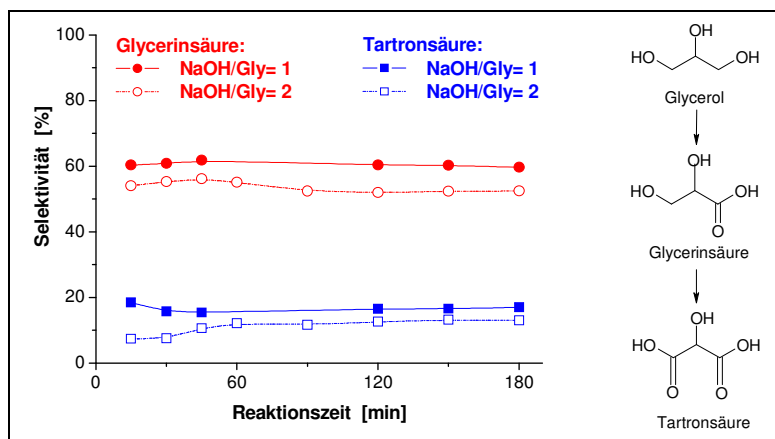


Abbildung 5.1.3: Zeitlicher Selektivitätsverlauf in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses NaOH/Glycerol.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, rpm = 1500, T = 60 °C, p(O₂) = 10 bar, Gly/Au = 3500 [mol/mol].

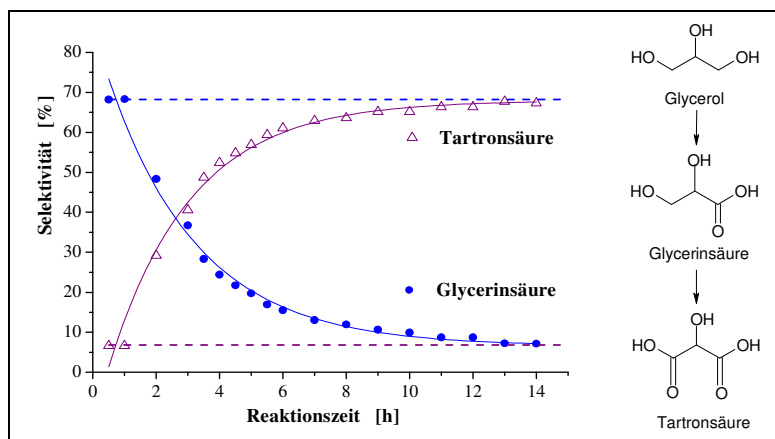


Abbildung 5.1.4: Zeitabhängige Selektivität zu Glycerinsäure und Tartronsäure mit einem molaren Verhältnis NaOH/Glycerol [mol/mol] von 4.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], p_{O₂} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

Die höchste Selektivität an Glycerinsäure von 70 % wird am Anfang der Reaktion erreicht und nimmt mit der Reaktionszeit zugunsten von Tartronsäure, dem Folgeprodukt von Glycerinsäure, ab (Abbildung 5.1.4). Die Selektivitäten nach 14 Stunden betragen 67 % und 7 % jeweils für Tartronsäure und Glycerinsäure. Aus der Summe der Menge an Glycerinsäure

und Tartronsäure ergibt sich außerdem, dass Glycerinsäure lediglich zu Tartronsäure weiteroxidiert wird. Es ist also über diese Reaktionsbedingung möglich, die bis jetzt erhaltenen höchsten Selektivitäten zu Glycerinsäure zu seinem Folgeprodukt Tartronsäure umzulenken, indem man das Verhältnis NaOH/Glycerol erhöht. Betrachtet man nun alle Ergebnisse, die aus dieser Versuchsreihe folgen, so zeigt sich, dass es über die eingesetzte Base-Menge möglich ist, die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die entsprechende Produktverteilung zu steuern. Optimal für weitere Untersuchungen der Reaktionsbedingungen ist das molare Verhältnis NaOH/Glycerol von 2. Unterhalb dieses Verhältnisses ist die Reaktion nämlich kinetisch gehemmt. Dies zeigt Abbildung 5.1.1: bei molaren Verhältnissen NaOH/Glycerol kleiner als 2 wird Glycerol nicht vollständig umgesetzt, die Reaktion ist somit gehemmt. Oberhalb dieses Verhältnisses ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch, um kleine Änderungen der Katalysator-Aktivität feststellen zu können. Für die weiteren Untersuchungen wurde das NaOH/Glycerol-Verhältnis somit auf 2 festgelegt.

Ein weiterer Parameter, der einen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, ist das Stoffmengen-Verhältnis Glycerol zu Gold. Hier müssen jedoch Stofftransportphänomene berücksichtigt werden, da eine Erhöhung der Katalysator-Menge nicht zwanghaft eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Einen Einfluss der Katalysator-Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird nämlich lediglich im kinetischen Regime betrachtet. Im stofftransportlimitierten Bereich ändert sich die Aktivität nicht mehr mit der Katalysator-Menge. Die berechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der eingeführten Katalysator-Menge sind in Abbildung 5.1.5 gezeigt.

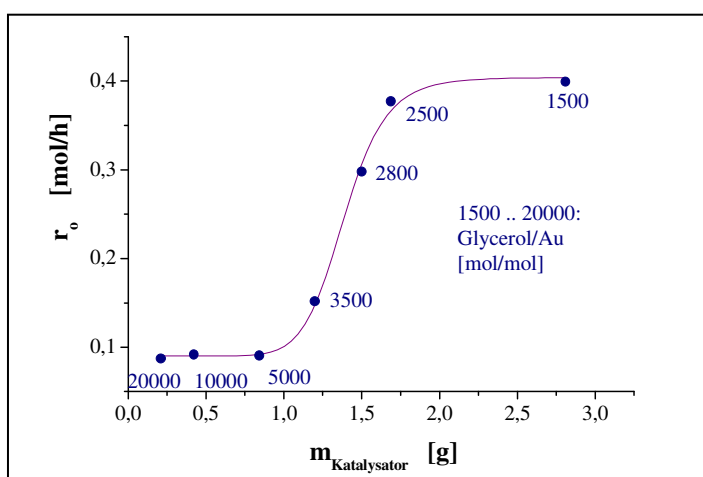


Abbildung 5.1.5: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r_0) in Abhängigkeit von der Katalysator-Menge.

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{rpm} = 1500$, $\text{NaOH/Gly} \text{ [mol/mol]} = 2$, und $\text{Gly/Au} \text{ [mol/mol]} = 1500, 2500, 2800, 3500, 5000, 10000 \text{ und } 20000$ (entspricht jeweils: 2,81/1,68/1,5/1,2/0,84/0,42/0,21 [g] Au₁/BP-Katalysator).

Aus diesem Kurvenverlauf resultiert, dass die Reaktion unterhalb von einem molaren Verhältnis Glycerol/Au von 2500 im stofftransportlimitierten Bereich verläuft. Andererseits ist ab einem Verhältnis von 5000 die Katalysator-Menge nicht ausreichend, um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen. Mit dieser Versuchsreihe konnte somit der optimale Arbeitsbereich bezüglich des molaren Verhältnisses Glycerol zu Gold bestimmt werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen befindet sich das kinetische Regime in dem Bereich zwischen 2500 und 5000 mol/mol. Bei den nächsten Versuchen wurde mit einem Verhältnis von 3500 und damit außerhalb des stofftransportlimitierten Bereichs gearbeitet.

Für die Auslegung chemischer Prozesse sind zwei weitere Parameter, nämlich Druck und Temperatur, von bedeutendem Interesse. Die Temperatur-Abhängigkeit der Glycerol-Oxidation wurde im Bereich zwischen 25 bis 100 °C untersucht (Abbildung 5.1.6). Aus diesen experimentellen Daten wurde der zeitliche Verlauf der logarithmischen Glycerol-Konzentration ermittelt und in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgetragen (Abbildung 5.1.7).

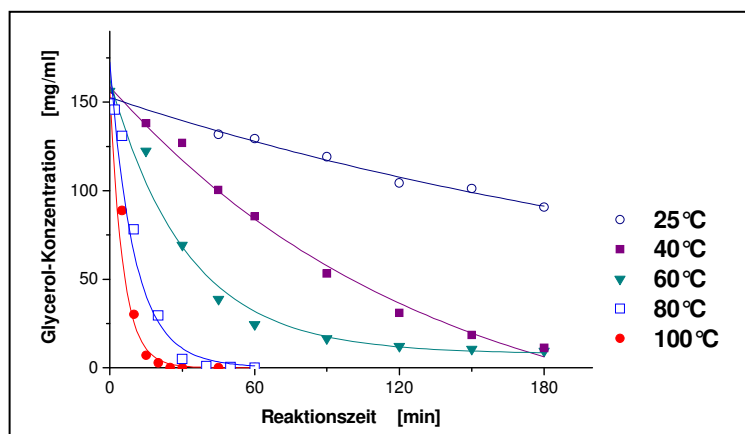


Abbildung 5.1.6: Glycerol-Konzentrations-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, rpm = 1500.

Mit der Annahme einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Glycerol-Konzentration wurde aus Abbildung 5.1.7 die Geschwindigkeitskonstante k bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bestimmt (Tabelle 5.1.1). Aus dieser Untersuchung wurde die Aktivierungsenergie der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation zu (50 ± 5) kJ/mol ermittelt.

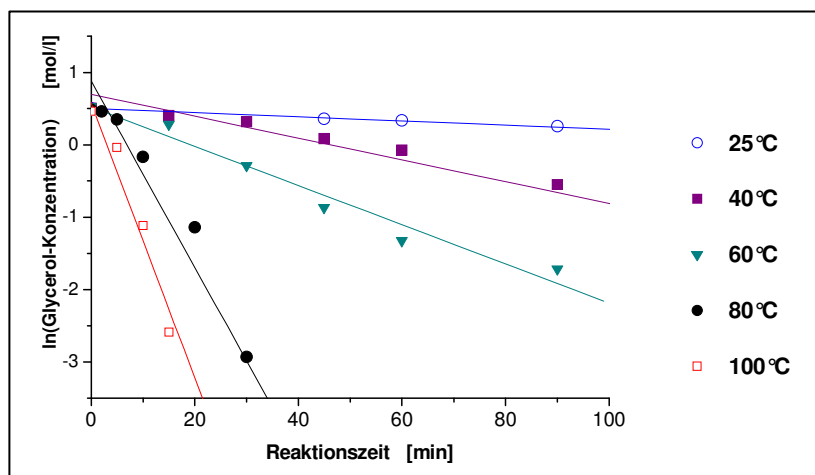


Abbildung 5.1.7: Zeitlicher Verlauf der logarithmischen Glycerol-Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, rpm = 1500.

Tabelle 5.1.1: Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k der Glycerol-Oxidation.

T [°C]	25	40	60	80	100
k [h ⁻¹]	0,17 ± 0,01	0,90 ± 0,04	1,6 ± 0,2	6,8 ± 0,7	12,3 ± 1,8

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, rpm = 1500.

Ferner wurde die Druckabhängigkeit der Glycerol-Oxidation untersucht (Abbildung 5.1.8). Daraus ergibt sich ein für die weiteren Untersuchungen ausschlaggebendes Ergebnis. Es wurde festgestellt, dass der Druck unter den gewählten Reaktionsbedingungen kaum Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Untersucht wurde der Einfluss des Druckes bis 10 bar bei 60 °C. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt, indem die Reaktionstemperatur von 60 auf 40 °C reduziert wurde. Selbst bei niedrigerer Temperatur übt der Sauerstoff-Druck kaum Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Abbildung 5.1.9).

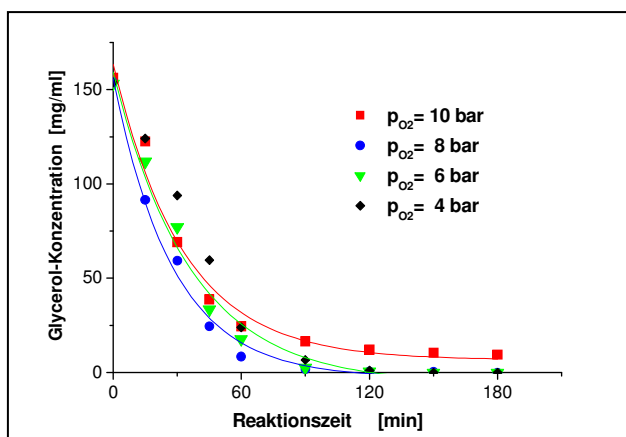


Abbildung 5.1.8: Zeitlicher Glycerol-Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit des O_2 -Druckes.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, rpm = 1500.

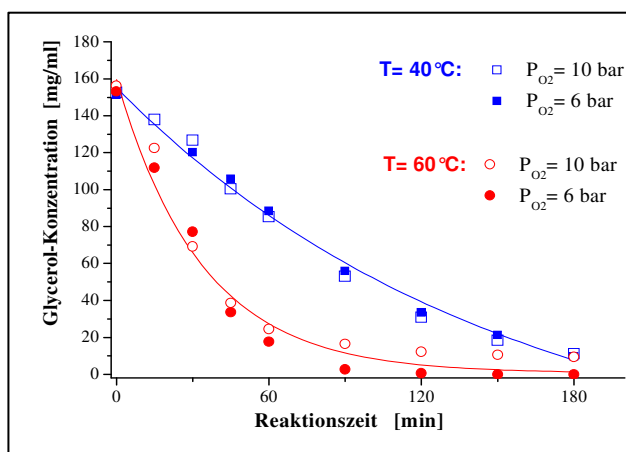


Abbildung 5.1.9: Zeitlicher Glycerol-Konzentrationsverlauf bei 6 und 10 bar Sauerstoff jeweils bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], $p_{O_2} = 10$ bzw. 6 bar, $T = 40$ bzw. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, rpm = 1500.

Dieses Ergebnis ist insofern von großer Bedeutung, dass die Reaktion demnach auch unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden kann, ohne einen Aktivitätsverlust in Kauf nehmen zu müssen. Dieser Aspekt der Reaktionsführung wird im nächsten Kapitel im Detail diskutiert. Im Rahmen der Stofftransport-Untersuchung wurde auch der Einfluss der Rührgeschwindigkeit bestimmt. Das Rühren erfolgte im Druck-Behälter durch ein Schaufel-Propeller-Rührer, dessen Rührleistung bis 2000 rpm variiert werden kann. Zunächst wurde allein der Einfluss der Rührleistung auf die Reaktionsgeschwindigkeit analysiert, indem diese im Bereich von 500 bis 2000 rpm variiert wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.1.10 aufgeführt.

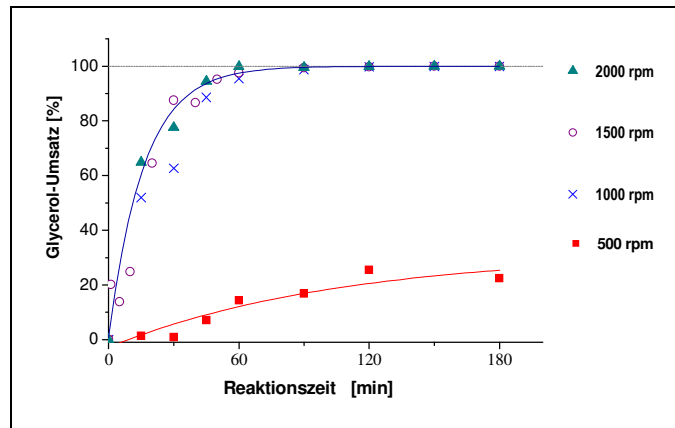


Abbildung 5.1.10: Zeitlicher Glycerol-Umsatzverlauf in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit.

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{NaOH/Gly} = 2 \text{ [mol/mol]}$, Katalysator: Au_1/BP, $\text{Gly/Au} = 2500 \text{ [mol/mol]}$, $\text{rpm} = 500 \text{ bis } 2000$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Rührgeschwindigkeit bis 1000 rpm zu. Oberhalb von 1000 rpm wird der Glycerol-Umsatzverlauf nicht mehr beeinflusst (Abbildung 5.1.10). Für anschließende Experimente wurde nicht bei der maximalen Leistung des Rührers, sondern bei einer Rührgeschwindigkeit von 1500 rpm gearbeitet. Es ist aus Abbildung 5.1.10 ersichtlich, dass die Rührgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, um dieses Phänomen weiter zu untersuchen, wurden im Weiteren andere Rührer-Typen getestet, die sich in der Form bzw. im Gaseintrag unterscheiden (Abbildung 5.1.11).

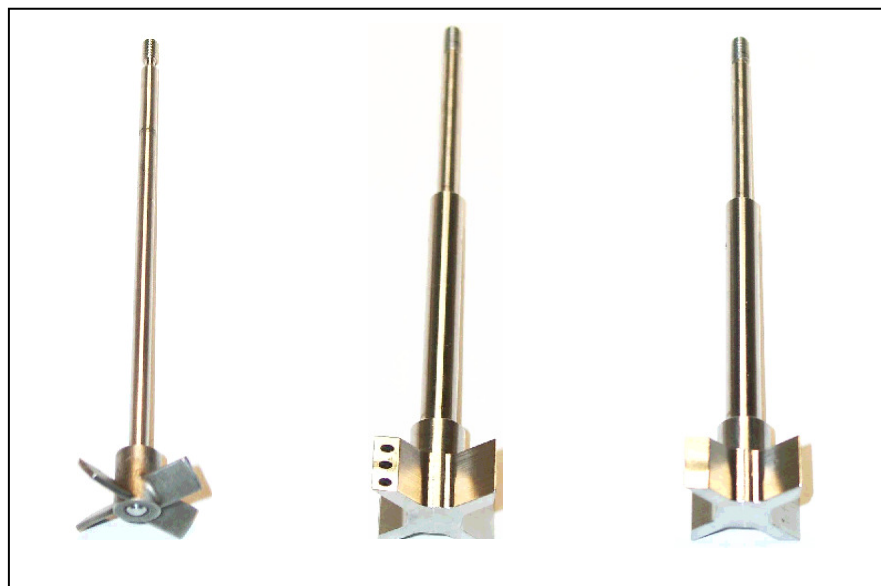


Abbildung 5.1.11: Eingesetzte Rührer-Typen im Batch-Reaktor. Links: Propeller-Typ I. Mitte: Gaseintrags-Rührer. Rechts: Propeller Typ II.

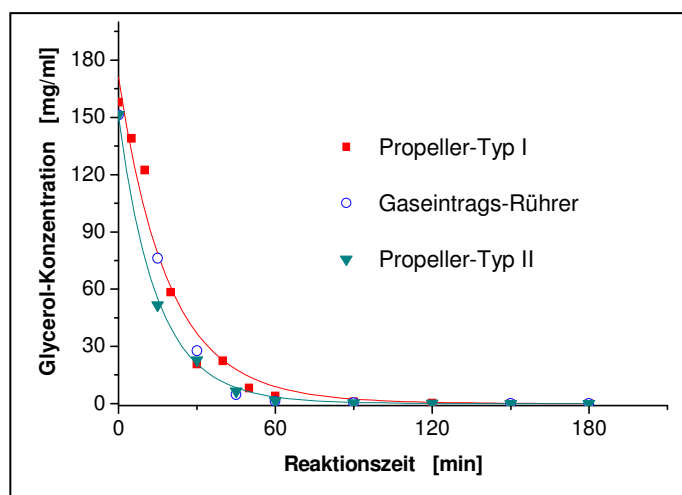


Abbildung 5.1.12: Glycerol-Konzentrations-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit des Rührer-Typs.

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{NaOH/Gly} = 2$ [mol/mol], Katalysator: Au_1/BP, Gly/Au = 2500 [mol/mol], rpm = 1500.

Abbildung 5.1.12 zeigt den Glycerol-Konzentrations-Zeit-Verlauf in Abhängigkeit des eingesetzten Rührer-Typs. Es wird aus dieser Abbildung ersichtlich, dass der Rührer-Typ kaum bzw. keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Dies bestätigt erneut das Ergebnis, dass unter diesen Bedingungen (vor allem bezüglich des Sauerstoff-Drucks und der Rührgeschwindigkeit) der äußere Sauerstofftransport durch die Gas/Flüssig-Grenzschicht nicht limitiert ist. Betrachtet man jedoch die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit vom eingesetzten Rührer-Typ, wie in den Abbildungen 5.1.13 bis 5.1.15 gezeigt, stellt man fest, dass der Verlauf der Folgereaktionen eindeutig beeinflusst wird.

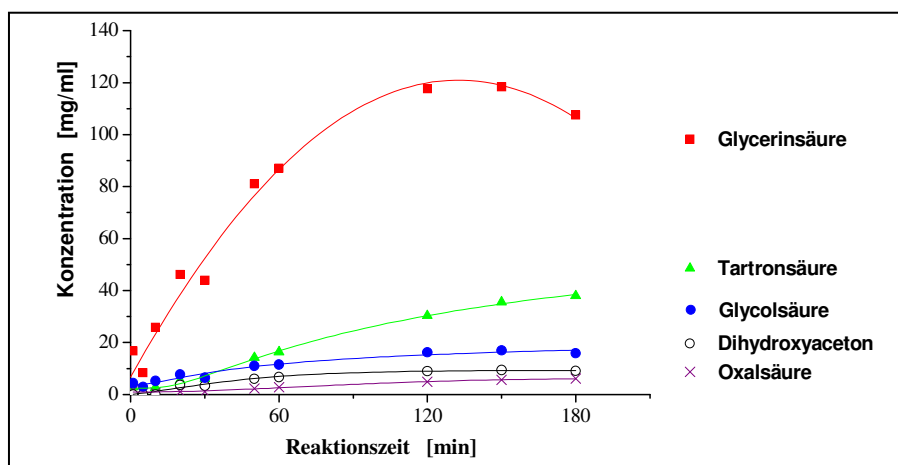


Abbildung 5.1.13: Produkt-Konzentrations-Zeitverlauf mit dem Propeller-Typ I.

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{NaOH/Gly} = 2$ [mol/mol], Katalysator: Au_1/BP, Gly/Au = 2500 [mol/mol], rpm = 1500.

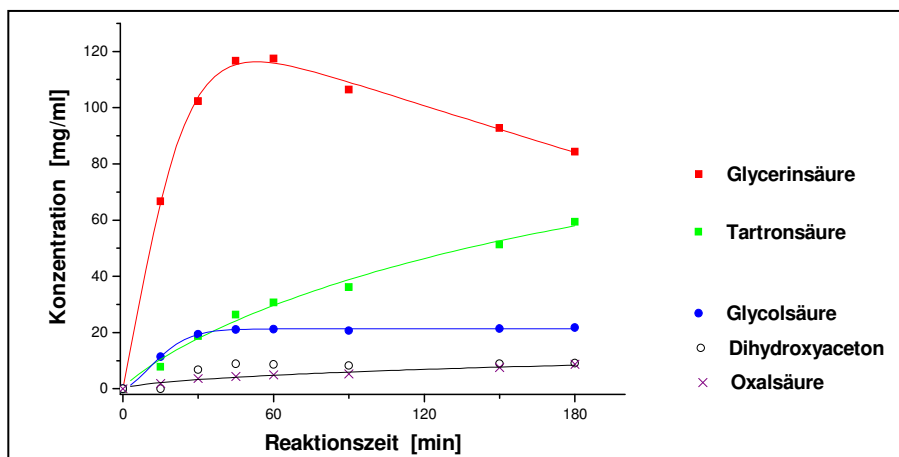


Abbildung 5.1.14: Produkt-Konzentrationsverlauf mit dem Propeller-Typ II (identische Verläufe wurden mit dem Gaseintragsrührer erhalten).

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{NaOH/Gly} = 2 \text{ [mol/mol]}$, Katalysator: Au_1/BP, $\text{Gly/Au} = 2500 \text{ [mol/mol]}$, $\text{rpm} = 1500$.

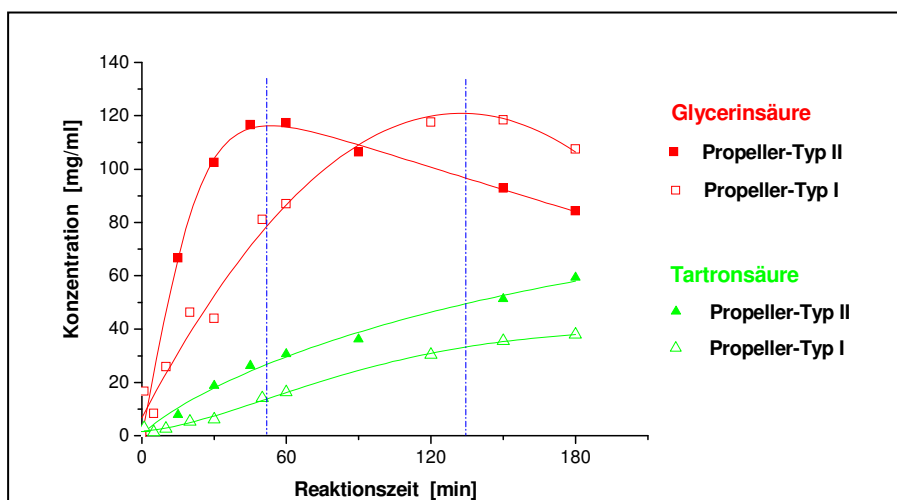


Abbildung 5.1.15: Vergleich der Konzentrations-Zeitverläufe von Glycerinsäure und Tartronsäure in Abhängigkeit des verwendeten Rührer-Typs.

Reaktionsbedingungen: $[\text{Gly}]_0 = 1,5 \text{ mol/l}$, $V_R = 100 \text{ ml}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{NaOH/Gly} = 2 \text{ [mol/mol]}$, Katalysator: Au_1/BP, $\text{Gly/Au} = 2500 \text{ [mol/mol]}$, $\text{rpm} = 1500$.

Mit dem Propeller-Typ I wurde das Maximum für das Zwischenprodukt Glycerinsäure nach ca. 130 min erreicht (Abbildung 5.1.13). Diese Zeit wurde jedoch auf ca. 60 min verringert, wenn der Propeller-Typ II eingesetzt wurde (Abbildung 5.1.14). Durch Verwenden des Gaseintragsrührers wurden die gleichen Konzentrations-Zeit-Verläufe der Produkte erhalten wie mit dem Propeller-Typ II (Abbildung 5.1.14). Es konnte bei diesen beiden Versuchen kein Unterschied zwischen den Konzentrations-Zeit-Verläufen der Produkte festgestellt

werden. Das heißt, die hervorgerufene Verschiebung des Konzentrationsmaximums von Glycerinsäure zu kürzeren Reaktionszeiten (Abbildung 5.1.15) mit dem Propeller-Typ II bzw. dem Gaseintragsrührer kann nicht auf einen verbesserten Gaseintrag zurückgeführt werden, sondern allein auf die Form des Rührers im Vergleich zu dem Propeller-Typ I. Das Konzentrationsmaximum von Glycerinsäure wird also bei Verwenden des Gaseintragsrührers bzw. Propeller-Typ II zu kleineren Zeiten verschoben, ohne dass die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird (Abbildung 5.1.12). Das heißt, die Weiterreaktion von Glycerinsäure zum Folgeprodukt Tartronsäure (Abbildung 5.1.16) wird begünstigt, wenn ein Rührer mit der Form des Propeller-Typ II eingesetzt wird.

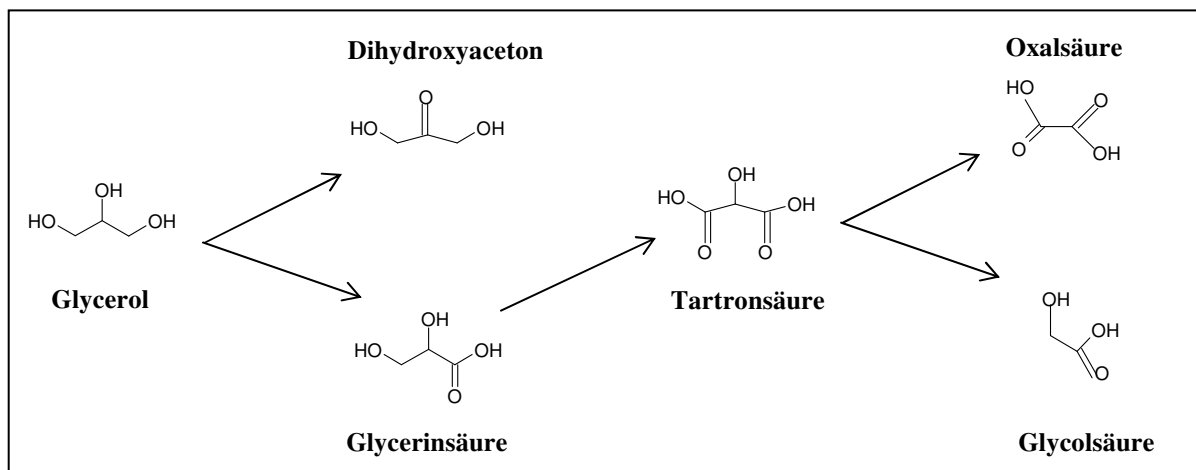


Abbildung 5.1.16: Ausschnitt aus dem Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation.

Es ist für das Verständnis des Reaktionsverlaufs jedoch von großer Bedeutung, die Gründe dieses Verhaltens zu erforschen. Stand der bisherigen Untersuchung ist, dass der äußere Stofftransport bei der Oxidation des Eduktes Glycerol nicht limitiert ist. Die Form des Rührers beeinflusst jedoch die Weiterreaktion der Produkte. Dies könnte bedeuten, dass nicht der erste Schritt des komplexen Reaktionsnetzwerks, sondern die weiteren Oxidationen Stofftransport limitiert sind. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde die Oxidation des Produktes Glycerinsäure untersucht. Die für die Glycerol-Oxidation bestimmten optimalen Reaktionsbedingungen wurden auch hier angewendet. Glycerinsäure wurde bei verschiedenen Anfangskonzentrationen ($C_{\text{Glycerinsäure}}^0 = 0,2; 0,4 \text{ und } 0,6 \text{ mol/l}$) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie für die Glycerol-Oxidation umgesetzt (Abbildungen 5.1.17-5.1.19).

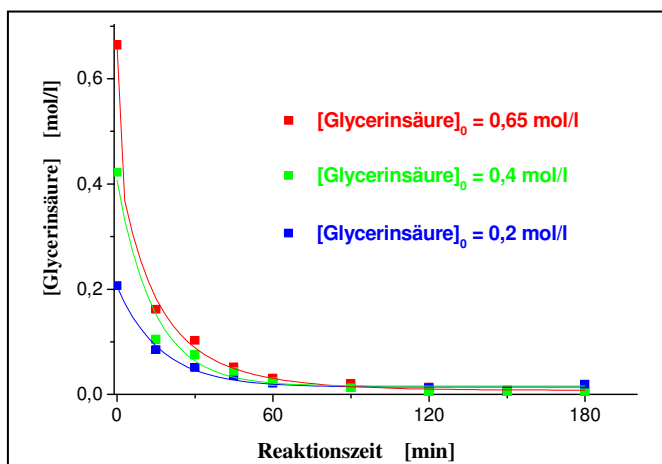


Abbildung 5.1.17: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Glycerinsäure in Abhängigkeit der Anfangskonzentration.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10$ bar, $T = 60$ °C, Katalysator: Au-1/BP, GLS/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/GLS = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

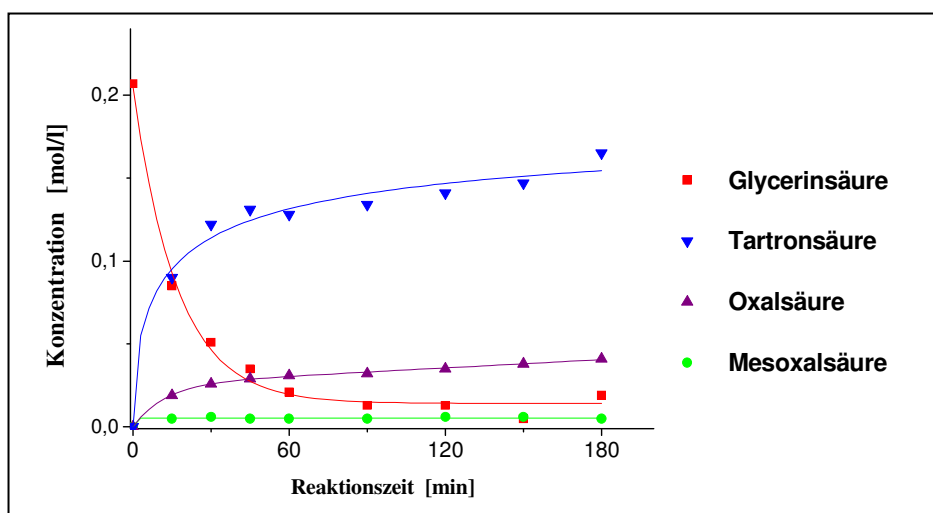


Abbildung 5.1.18: Konzentrations-Zeit-Verläufe bei der Glycerinsäure-Oxidation mit $[GLS]_0 = 0,2$ mol/l.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10$ bar, $T = 60$ °C, Katalysator: Au-1/BP, GLS/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/GLS = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

Die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Versuche mit einer Glycerinsäure-Anfangskonzentration von 0,4 und 0,65 mol/l sind in der Abbildung 5.1.19 nebeneinander und zum besseren Vergleich mit gleicher Skalierung der Ordinate dargestellt. In dieser Darstellung fällt auf, dass die Massenbilanz der Glycerinsäure-Oxidation defizient ist. Die Erhöhung der Glycerinsäure-Anfangskonzentration von 0,4 auf 0,65 mol/l scheint die Konzentration der Produkte nicht zu beeinflussen.

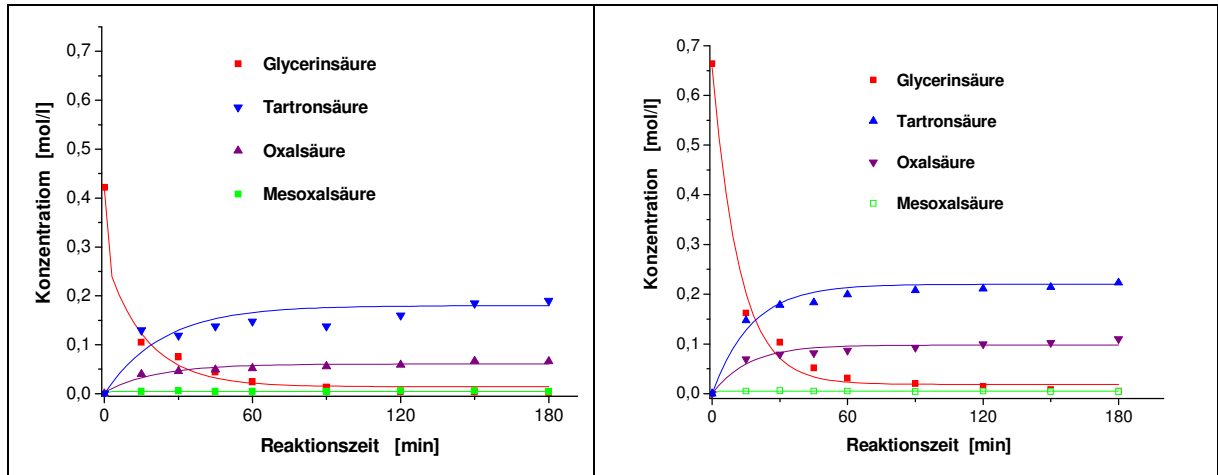


Abbildung 5.1.19: Konzentrations-Zeit-Verläufe bei der Glycerinsäure-Oxidation in Abhängigkeit der Anfangskonzentration der Glycerinsäure. Link: $[GLS]_0 = 0,4 \text{ mol/l}$. Rechts: $[GLS]_0 = 0,65 \text{ mol/l}$.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, Katalysator: Au-1/BP, GLS/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/GLS = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

Die Defizienz der Massenbilanz soll Abbildung 5.1.20 verdeutlichen, in der die Differenz zwischen der Edukt-Anfangskonzentration mit der zeitlichen Summe der Produkte, aufgetragen ist. Daraus ergibt sich, dass mit erhöhter Anfangskonzentration an Glycerinsäure die Defizienz in der Massenbilanz größer wird.

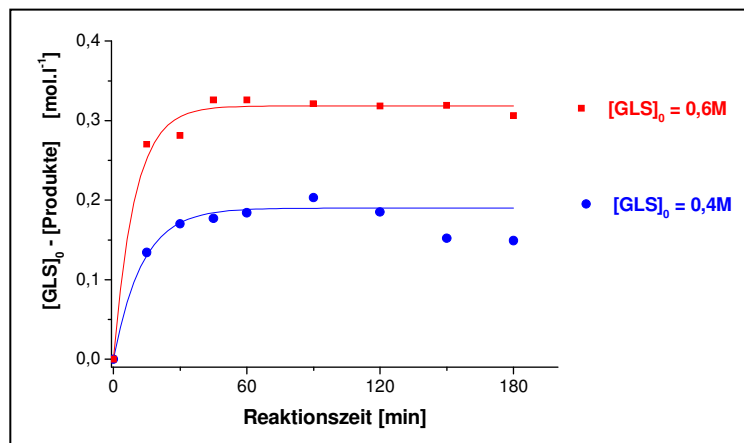


Abbildung 5.1.20: Differenz zwischen der Glycerinsäure-Anfangskonzentration ($[GLS]_0$) und der Summe der Produkte in Abhängigkeit von $[GLS]_0$ mit der Reaktionszeit.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10 \text{ bar}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, Katalysator: Au-1/BP, GLS/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/GLS = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen, die bei der Variation des Rührertyps erhalten wurden, könnten diese Ergebnisse die Vermutung bestätigen, dass der Stofftransport von

Glycerinsäure von der festen zurück in die Flüssigkeitsphase limitiert ist. Eine andere plausible Erklärung ist, dass die Adsorption von Glycerinsäure an der Katalysator-Oberfläche viel stärker ist als die der anderen Komponenten des Reaktionsgemisches. Diese experimentellen Befunde sollen mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen zum Stofftransport sowie der Kinetik-Modellierung geprüft werden (Abschnitt 5.1.3.2).

Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsverlauf geprüft, um die weiteren Versuche zur Glycerol-Oxidation unter optimalen Bedingungen durchführen zu können. Nun soll untersucht werden, in wie weit Einfluss auf die strukturellen Katalysator-Eigenschaften genommen werden kann, um ein optimiertes Katalysator-System für die heterogen katalysierte Glycerol-Oxidation zu entwickeln, das aktiv ist und mit dem insbesondere Glycerinsäure bzw. Dihydroxyaceton mit möglichst hoher Selektivität produziert werden können. Zu diesem Zweck wurden Gold-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern präpariert, um den Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Performance zu überprüfen. Verschiedene Katalysator-Präparationsmethoden sollten angewendet werden, um zunächst die geeignete Methode zu bestimmen. Ferner sollte dann diese Methode hinsichtlich der Katalysator-Aktivität bzw. -Selektivität durch geeignete Wahl der Reagenzien und der Präparationsbedingungen optimiert werden. Außerdem sollte die eventuell vorhandene Struktursensitivität der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation untersucht werden.

5.1.2 Strukturelle Eigenschaften des Katalysators

5.1.2.1 Katalysator-Präparationsmethoden

Ein Ziel der Katalysator-Herstellung besteht darin, eine Präparationsmethode zu entwickeln, mit der die Gold-Partikel nanodispers und homogen auf dem Träger immobilisiert werden. Es wurden Gold-Katalysatoren mit folgenden Methoden präpariert: mit der Gold-Sol-, der Fällungs- und der Imprägnierungsmethode. Mit letzterer wurden kohlenstoffgeträgerte Gold-Katalysatoren mit einer Gold-Partikelgröße von ca. 100 nm erzeugt, was die niedrige Katalysatoraktivität erklärte. Die Katalysator-Präparation mit der Fällungsmethode war in Bezug auf die Gold-Partikelgröße erfolgreicher. Es konnte, wie in der Literatur beschrieben, nanodisperses Gold auf oxidischen Träger hergestellt werden. Diese zeigten auch entsprechend hohe katalytische Aktivitäten in der Glycerol-Oxidation (Abbildung 5.1.21).

Aus diesem Grund wurde diese Methode, die in der Literatur für die Präparation von Au/MO_x-Katalysatoren beschrieben ist [178, 179], auch auf Kohlenstoff-Träger angewendet. Diese zeigten im Gegensatz zu den mit derselben Methode präparierten Au/MO_x-Katalysatoren nur geringe katalytische Aktivität.

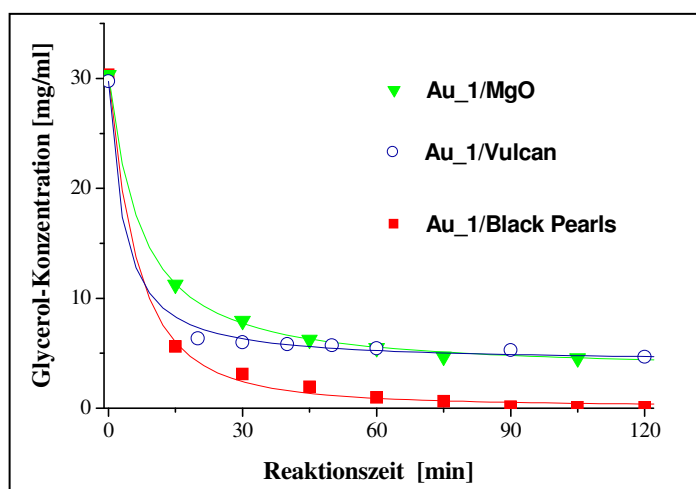


Abbildung 5.1.21: Konzentrations-Zeit-Verläufe von Glycerol in Abhängigkeit des verwendeten Gold-Katalysators.

Reaktionsbedingungen: [Glycerol]₀ = 0,3 M, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], P_{O2} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

Innerhalb der getesteten Katalysatoren ergibt sich der Trend, dass die kohlenstoffgeträgerten Gold-Katalysatoren bei vergleichbaren Partikelgrößen bessere Performance zeigen (Tabelle 5.1.2).

Tabelle 5.1.2: Trägereinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Gold-Katalysatoren.

Katalysator	$r \left[\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{Au}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \right]$
Au_1/Aktivkohle	0,6
Au_1/Vulcan	3,3
Au_1/MgO	3,4
Au_1/Black Pearls	3,9

Daher wurde das Augenmerk für die weiteren Untersuchungen auf kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren fokussiert und die Präparationsroute für dieses System optimiert. Mit der Gold-Sol-Methode wird erfolgreich nanodisperses Gold auf Kohlenstoff immobilisiert [170-172]. Dabei wird zunächst die kolloidale Gold-Lösung vorbereitet, indem Tetrachlorogoldsäure zu einer basischen THPC-Lösung zugegeben wird (s. Abschnitt experimentelle Durchführung, S. 29). Zunächst wurde dabei der Einfluss der NaOH-Konzentration sowie der THPC-Konzentration untersucht. Dazu wurden Au_1/BP_GS-Katalysatoren entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4.1.1 präpariert, wobei in einer ersten Versuchsreihe die NaOH-Konzentration von 0 bis 1 M variiert wurde. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die eingesetzte THPC-Menge im Bereich von 0, 15, 20 und 50 ml (Referenz= 5 ml) variiert und dabei alle anderen Parameter der Präparationsmethode wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben beibehalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den folgenden Auftragsungen dargestellt.

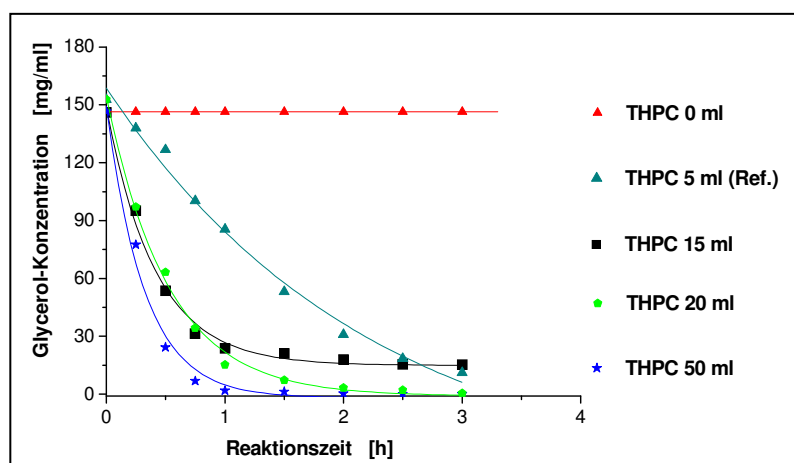


Abbildung 5.1.22: Konzentrations-Zeit-Verläufe von Glycerol in Abhängigkeit der verwendeten THPC-Menge bei der Gold-Sol-Präparationsmethode.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10$ bar, $T = 60$ °C, Katalysator: Au-1/BP, Gly/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Gly = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

Aus Abbildung 5.1.22 geht hervor, dass die THPC-Konzentration bei der Katalysator-Herstellung nicht nur einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt, sondern ohne THPC-Zusatz inaktive Katalysatoren erhalten wurden. Dies zeigte das Experiment, in dem der Katalysator eingesetzt wurde, der ohne THPC präpariert wurde (Au_1/BP_GS_THPC 0). Glycerol wurde bei diesem Versuch innerhalb der 3 Stunden Reaktionszeit nicht umgesetzt. Außerdem ergibt sich aus dieser Untersuchung, dass die Katalysator-Aktivität mit der bei der Katalysator-Präparation eingesetzten THPC-Menge

steigt. Die THPC-Konzentration ist demnach ein Faktor, mit dem die Aktivität der Katalysatoren erhöht werden kann.

Ein weiterer Faktor ist die NaOH-Konzentration, deren Einfluss auf den Glycerol-Umsatz in Abbildung 5.1.23 dargestellt ist.

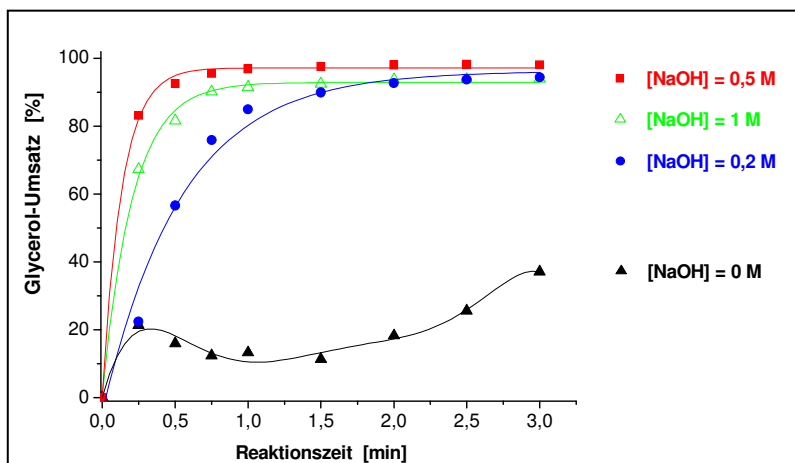


Abbildung 5.1.23: Zeitlicher Glycerol-Umsatz in Abhängigkeit der eingesetzten NaOH-Konzentration bei der Gold-Sol-Katalysator-Präparationsmethode.

Reaktionsbedingungen: $p_{O_2} = 10$ bar, $T = 60$ °C, Katalysator: Au-1/BP, Gly/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Gly = 2 [mol/mol], rpm = 1500.

Um eine Aussage über den Ursprung der erhöhten Katalysatorenaktivität treffen zu können, wurden temperaturprogrammierte Reduktionen (TPR-Messungen) durchgeführt. Bei der TPR-Messung werden die Temperaturen bestimmt, bei welchen die Oxidationstufen des auf dem Träger aufgebracht Metall schrittweise reduziert werden. Mittels TPR wurden kohlenstoffgeträgerte Gold-Katalysatoren untersucht, die bei der Gold-Sol-Methode mit jeweils 5 bzw. 50 ml THPC präpariert wurden. Abbildung 5.1.24 zeigt das Signal des Massenspektrometers bei der Masse 36 (HCl), das während der temperaturprogrammierten Reduktion gemessen wurde. Aus dieser Untersuchung ergeben sich in beiden Fällen zunächst zwei Signale für HCl, was auf zwei unterschiedliche Cl-Quellen schließen lässt. Letztere bestehen im zugesetzten THPC und im eingesetzten Gold-Precursor $HAuCl_4$. Vergleicht man die Signale der zwei Katalysatoren untereinander, so fällt auf, dass sich diese im ersten Signal bei ca. 300 °C stark unterscheidet. Die Integration dieser Peaks ergibt ein Verhältnis von ca. 7, was die Vermutung bestätigt, dass dieser Peak auf HCl aus dem THPC zurückzuführen ist. Die Flächen der beiden anderen Peaks bei 400 °C sind vergleichbar, was wiederum damit korreliert, dass der mittels ICP bestimmte Gold-Gehalt und der daraus resultierende

theoretischer HCl-Gehalt aus der Vorläufer-Verbindung HAuCl_4 in beiden Fällen vergleichbar ist (Au-1/BP-GS-THPC 5 ml und Au-1/BP-GS-THPC 50 ml).

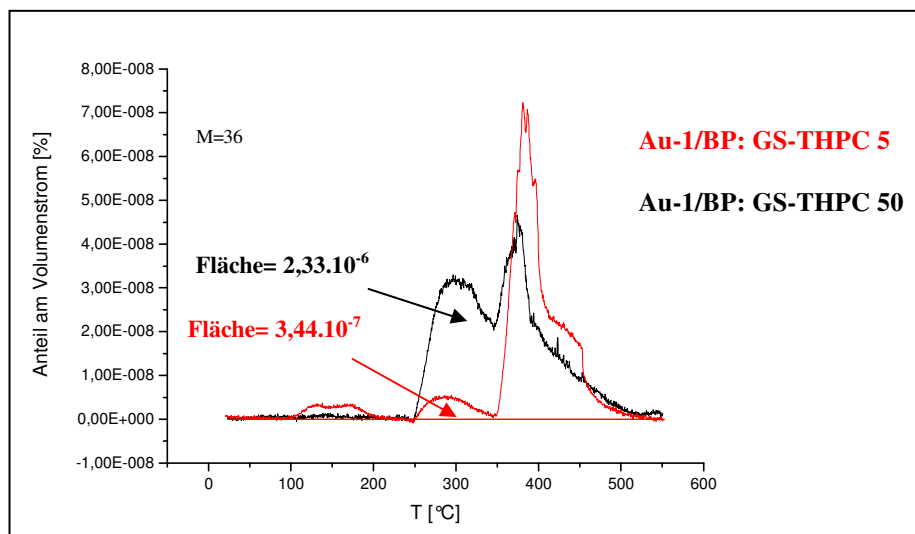


Abbildung 5.1.24: Massenspektrum-Signal der TPR-Messung von kohlenstoffgeträgerten Gold-Katalysatoren, die mit der Gold-Sol-Methode unter Verwenden von verschiedenen THPC-Mengen präpariert wurden.

Bei der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Katalysator-Präparation wird THPC in der Gold-Sol-Herstellung eingesetzt. Dieses soll zunächst als Stabilisierungsmittel für die Gold-Nanopartikel in Lösung dienen und wirkt auch gleichzeitig als Reduktionsmittel (siehe Abschnitt 5.3.2). Die beschriebene Aktivierung besteht in einem Temperungsschritt, bei dem das organische Gerüst, das THPC, abgebaut werden soll, gefolgt von einem Reduktionsschritt. Des Weiteren ergeben sich folgende Fragen: Ist es notwendig, bei der Aktivierung zusätzlich zu reduzieren, wenn THPC in der Gold-Sol-Herstellung verwendet wird? Wird restliches THPC beim Tempern vollständig abgebaut? Sind Tempern und Reduktion notwendig? Um diesen Fragen nachzugehen wurde der Referenz-Katalysator erstens ohne Aktivierung, zweitens nur in getempertem Zustand und drittens nur in nochmals nachträglich reduzierter Form bezüglich Aktivität in der Glycerol-Oxidation getestet. Aus dieser Untersuchung ergab sich, dass eine Aktivierung des Katalysators notwendig ist. Im Experiment mit dem nicht aktivierten Katalysator Au_1/BP_GS wird Glycerol nicht umgesetzt. Mit dem Katalysator, der lediglich einem Temperungsschritt unterworfen wurde, wird ein ähnliches Ergebnis erzielt, nämlich dass die Inertgas-Behandlung allein den Katalysator nicht aktiviert. In diesem Fall werden ebenfalls keine Oxidationsprodukte des Glycerols detektiert. Dies bedeutet gleichzeitig, dass das THPC das Gold wahrscheinlich nicht vollständig reduziert. Denn nach dem Tempern, d.h. dem Entfernen des organischen Gerüsts,

sollte das Gold katalytisch aktiv sein. Der Katalysator, der ohne vorheriges Tempern nur reduziert wurde, zeigte minimale Aktivität in der Glycerol-Oxidation (ca. 5 % Umsatz nach drei stündiger Oxidation). Folglich zeigt die Untersuchung der Vorbehandlung des Katalysators insgesamt, dass beide Schritte, nämlich Tempern und Reduzieren notwendig sind, um den Katalysator zu aktivieren.

5.1.2.2 Struktur-Sensitivität der Gold-katalysierten Glycerol-Oxidation

Über Partikelgrößeneffekte von kohlenstoffgeträgerten Gold-Katalysatoren in Flüssigphasen-oxidationen wurde schon z.B. für die *D*-Glucose-Oxidation zu *D*-Gluconsäure berichtet [34]. In diesem Fall konnte die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Goldpartikel-Größe stark erhöht werden. Es konnte aber kaum ein Einfluss auf die Selektivität der untersuchten Au/C-Katalysatoren beobachtet werden. Ziel einer weiteren Untersuchung dieser Arbeit ist es, auch die Au/C-katalysierte Glycerol-Oxidation auf solche Abhängigkeiten hin zu untersuchen. Zu diesem Zweck sollen Au/BP-Katalysatoren mit verschiedenen mittleren Gold-Partikelgrößen präpariert und bezüglich Aktivität/Selektivitäts-Verhalten in der Glycerol-Oxidation getestet werden. Um dies zu erreichen, war es bei der verwendeten Gold-Sol-Methode möglich, über die Konzentration der Gold-Lösung und damit über den Gold-Gehalt der Katalysatoren die Partikelgröße gezielt zu variieren. Es wurden Au/C-Katalysatoren mit verschiedenen Gold-Lösungs-Konzentrationen präpariert so dass, die Gold-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Ma.% betrugen (Details: Anhang A2). Diese Katalysatoren weisen mittlere Gold-Partikelgrößen zwischen 2,7 und 42,3 nm auf. Aus dieser ersten Untersuchung ergibt sich, dass die Aktivität bei kleineren Gold-Partikelgrößen zunimmt (Tabelle 5.1.3). Die Selektivität zu Glycerinsäure dagegen steigt mit kleineren \bar{d}_{Au} bis zu einem Maximum von 75 % mit dem Au_1/BP-Katalysator ($\bar{d}_{Au} = 3,7$ nm) an und fällt dann wieder auf 40 % mit dem Au_0.5/BP-Katalysator ($\bar{d}_{Au} = 2,7$ nm) zugunsten der Glycolsäure ab. Daraus können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden: die Reaktionsgeschwindigkeit der Glycerol-Oxidation ist abhängig von der Gold-Partikelgröße und somit struktursensitiv. Außerdem wird durch die Änderung der Partikelgröße auch die Selektivität beeinflusst: Mit abnehmender Gold-Partikelgröße nimmt die Selektivität zu Glycerinsäure zunächst bis zu 70 % bei $\bar{d}_{Au} = 3,7$ nm zu; Glycerinsäure wird dann mit weiter abnehmender Partikelgröße ($\bar{d}_{Au} = 2,7$ nm) zugunsten der Tartronsäure weiteroxidiert ($S_{GLS} = 40$ % bei 30 % Umsatz).

Tabelle 5.1.3: Mittlere Gold-Partikelgröße, Glycerol-Umsatz nach 3 h und Selektivität zu Glycerinsäure bei 30 % Umsatz der Au/BP-Katalysatoren mit verschiedenen Gold-Gehalten.

Katalysator	Au_10/BP	Au_5/BP	Au_1/BP	Au_0,5/BP
\bar{d}_{Au} [nm]	42	23	3,7	2,7
U ¹⁾ [%]	85	93	100	100
S ₃₀ Glycerinsäure [%]	49	62	75	40
S ₃₀ Glycolsäure [%]	21	19	15	36
S ₃₀ Dihydroxyaceton [%]	20	10	<NWG	15

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], P_{O₂} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

¹⁾: Glycerol-Umsatz nach 3 h Oxidationszeit.

Um den Partikelgrößen-Effekt zu untersuchen, ohne dafür verschiedene Gold-Gehalte einzusetzen, wurde ferner die Zeit der Immobilisierung des Gold-Sols auf dem Träger (t_I) von 1 bis 120 h variiert. Aus den Abbildungen 5.1.25 und 5.1.26 geht hervor, dass die Immobilisierungszeit die Aktivität der Katalysatoren beeinflusst: Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Immobilisierungszeit bis 48 h zu, bleibt dann bis zu 120 h konstant. Aus Tabelle 5.1.4 wird der Einfluss dieses Parameters auf die Selektivität deutlich.

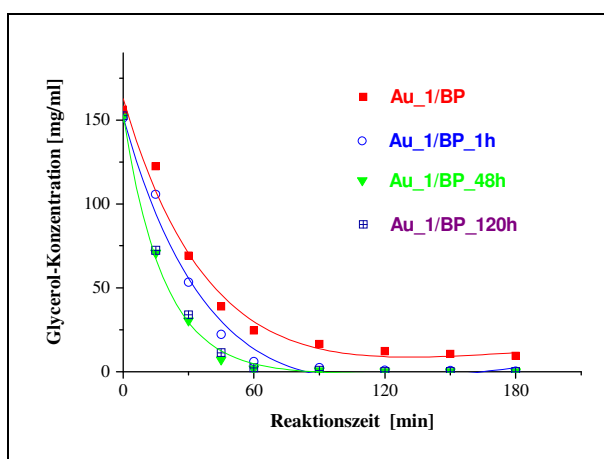


Abbildung 5.1.25: Glycerol-Konzentrations-Zeit-Verlauf mit dem Au-1/BP-Katalysator in Abhängigkeit der Immobilisierungszeit des Sols auf dem Träger bei der Katalysator-Präparation.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], T = 60 °C, rpm = 1500, P_{O₂} = 10 bar.

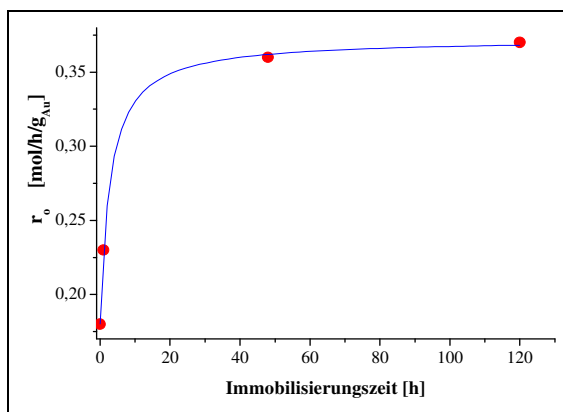


Abbildung 5.1.26: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r_0) in Abhängigkeit der Immobilisierungszeit des Sols auf dem Träger auf die (bestimmt auf Basis der Daten aus Abbildung 5.1.25).

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Au_1/BP_1, Au_1/BP_48 und Au_1/BP_120h, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], $T = 60^\circ\text{C}$, rpm = 1500, $p_{\text{O}_2} = 10$ bar.

Tabelle 5.1.4: Gold-Gehalt und Selektivität zu Glycerinsäure (GLS) bei 85 % Umsatz in Abhängigkeit der Immobilisierungszeit der Au_1/BP Katalysatoren.

Katalysator	Immobilisierungszeit [h]	Au-Gehalt [Ma.%] (ICP)	S_{85} GLS [%]
Au_1/BP	0	0,69	55,1
Au_1/BP_1	1	0,74	64,6
Au_1/BP_48	48	0,83	60,7
Au_1/BP_120	120	0,79	67,9

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], $p_{\text{O}_2} = 10$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, rpm = 1500.

Je länger die Zeit zur Immobilisierung des Gold-Sols auf dem Träger ist, umso größer wird die Selektivität zu Glycerinsäure. Sie steigt von 55 % auf ca. 68 %, jeweils verglichen bei 85 % Umsatz. Dies unterstützt das erste Ergebnis, dass nicht nur die Aktivität sondern, auch jeweils die Selektivität von den Katalysator-Eigenschaften in der Glycerol-Oxidation beeinflusst wird.

Weiterhin wurde versucht, die mittlere Gold-Partikelgröße in einem kleinen Bereich und bei gleichem Metallgehalt zu variieren. Dazu wurde nicht die Immobilisierungszeit, sondern die Zeit variiert, die vor der Immobilisierung der Gold-Partikel auf dem Träger zur Bildung des Gold-Sols benötigt wird. Bei Rührzeiten zwischen 10 min und 48 h (Au_1/BP_GS_10min,

Au_1/BP_GS_1h, Au_1/BP_GS_5h, Au_1/BP_GS_24h und Au_1/BP_GS_48h) konnte auf diese Weise die Partikelgröße, wie in Abbildung 5.1.27 gezeigt, zwischen 2 und 7 nm variiert werden.

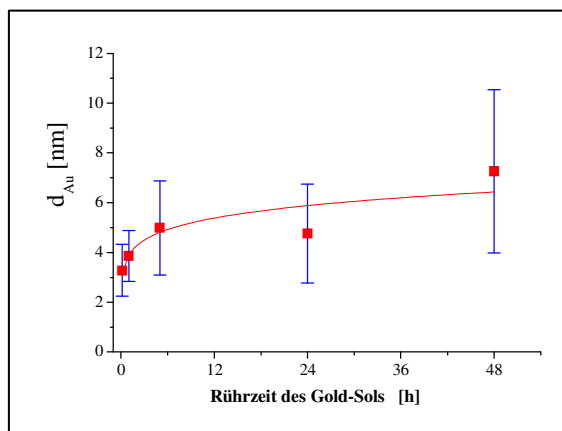


Abbildung 5.1.27: Mittlere Gold-Partikelgröße der Au_1/BP_GS-Katalysatoren in Abhängigkeit der Rührzeit des Gold-Sols.

Auswertung der TEM-Aufnahmen: Die Größe von mindestens 300 Gold-Partikeln wurde aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt und daraus jeweils die mittlere Partikelgröße (rote Punkte) und die Standard-Abweichung (blauer Balken) berechnet.

Diese Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Aktivität nicht wie sonst bei 60 °C, sondern bei 40 °C getestet, da vorherige Untersuchungen gezeigt haben, dass somit die Reaktionsgeschwindigkeit genügend erniedrigt werden kann, um eventuell vorhandene kleine Änderungen der katalytischen Eigenschaften zu sehen (Abbildung 5.1.6). Bei diesen Versuchen werden Glycerinsäure und Glycolsäure als Hauptprodukte gebildet. Tabelle 5.1.5 zeigt die entsprechenden Selektivitäten bei 30 % Umsatz.

Tabelle 5.1.5: Selektivitäten bei 30 % Umsatz in Abhängigkeit der Sol-Rührzeit bei der Präparation vom Katalysator Au-1/BP-GS.

		Au_1/BP_GS_1h	Au_1/BP_GS_5h	Au_1/BP_GS_48h
\bar{d}_{Au}	[nm]	3	5	7
S ₃₀ Glycerinsäure	[%]	35	43	52
S ₃₀ Glycolsäure	[%]	43	44	37
S ₃₀ DHA	[%]	13	< NWG	< NWG

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], T = 40 °C, rpm = 1500, p_{O2} = 10 bar.

Daraus lässt sich erkennen, dass mit steigender Au-Partikelgröße (von 3 bis 7 nm) die Selektivität zu Glycerinsäure zunimmt (von 35 bis 52 % bei 30 % Umsatz). Das heißt, bei kleineren Partikeln ist die Weiterreaktion von Glycerinsäure zu Glycolsäure begünstigt. Dieses Ergebnis wurde auch mit dem Au_0,5/BP_GS-Katalysator beobachtet ($\bar{d}_{Au} = 2,7$ nm und S_{30} Glycerinsäure= 40 %, S_{30} Glycolsäure= 36 %).

Die Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter des Katalysatorherstellungsverfahrens wie der Immobilisierungszeit und Rührzeit des Sols zeigt, dass die Gold-Sol-Methode eine geeignete Präparationsroute ist, um Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften zu nehmen. Werden nun die Ergebnisse betrachtet, die sich aus der Untersuchung der Struktursensitivität ergeben, so zeigt sich, dass die goldkatalysierte Glycerol-Oxidation empfindlich auf die mittlere Größe der Goldpartikel, wie in Abbildung 5.1.28 dargestellt, reagiert (Daten aus Tabelle 5.1.3).

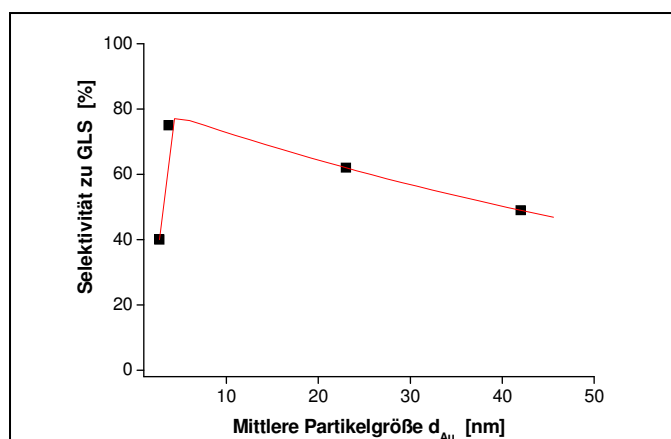


Abbildung 5.1.28: Abhängigkeit der Selektivität zu Glycerinsäure von der mittleren Gold-Partikelgröße der Au/BP-Katalysatoren (Daten aus Tabelle 5.1.3, Selektivitäten bei 30 % Umsatz).

Es stellt sich nun die Frage, wie dieses Ergebnis im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Gold-Partikel zu interpretieren ist. Lassen sich aus diesen Ergebnissen Schlussfolgerungen hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften der Aktivzentren des Katalysators ziehen? Um diese Fragen zu beantworten, müssen zunächst die mittleren Partikelgrößen in Korrelation zu der Morphologie bzw. Struktur der Partikel betrachtet werden. Ein Beispiel für diesen Zusammenhang zeigt Abbildung 5.1.29 für den Fall, dass die Partikel sphärisch sind [23, 189, 190].

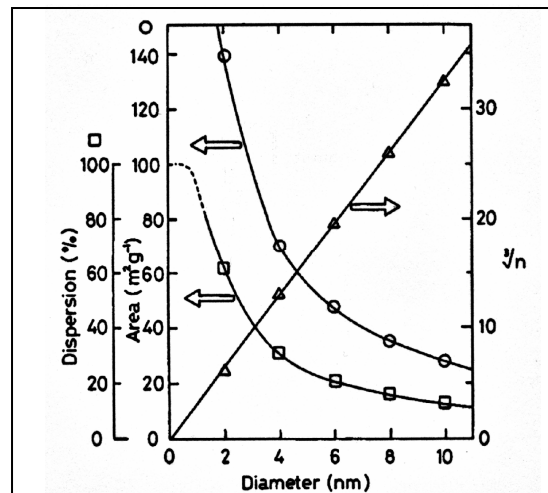


Abbildung 5.1.29: Abhängigkeit der Fläche (○), Dispersion (□) und $\sqrt[3]{n}$ (n = Anzahl der Atome im Partikel) vom Durchmesser von sphärischen Gold-Partikeln [23].

Bei Partikeln, deren Durchmesser kleiner als 10 nm sind, kann jedoch der Einfluss der Ecken- und Kantenatome nicht mehr außer Acht gelassen werden [77]. Ein Anzeichen für ihren deutlichen Einfluss ist z.B. die mit dem Partikeldurchmesser (ab 10 nm) kleiner werdende Schmelztemperatur von Gold (Abbildung 5.1.30). Die Verkleinerung der Partikelgröße geht mit einer Erhöhung der Anzahl der Oberflächenatome einher, dessen Koordinationszahl sich dadurch auch erhöht.

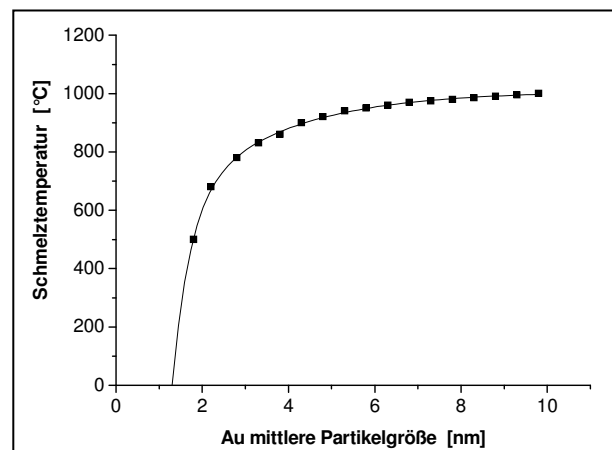


Abbildung 5.1.30: Schmelzpunkt des Goldes als Funktion der Partikelgröße [191].

Hardeveld und Hartog [192] haben die Anzahl der Atome einer bestimmten Koordinationszahl, d.h. je nachdem ob es sich um Ecken-, Kanten- bzw. Flächenatome handelt, mit der mittleren Partikelgröße in Korrelation gebracht (Abbildung 5.1.31). Zur Verdeutlichung sind die Atome mit verschiedenen Koordinationszahlen in Abbildung 5.1.32 sowie Modelle möglicher Partikel-Morphologien in Abbildung 5.1.33 dargestellt.

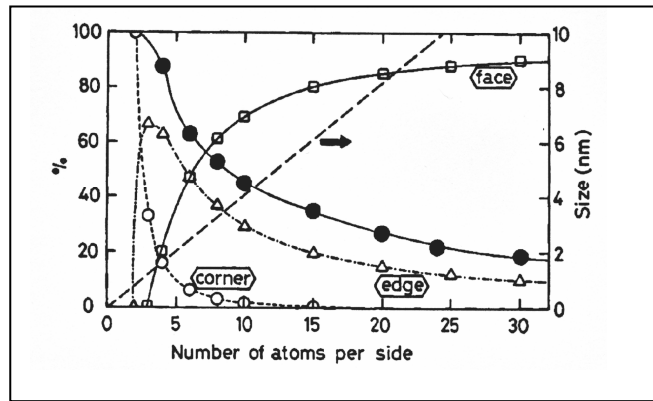


Abbildung 5.1.31: Prozentueller Anteil der Oberflächenatome eines Oktaeders auf den Ecken (Δ), Kanten (\circ) und Flächen (\square) in Abhängigkeit der Anzahl der Atome auf jeder Fläche. Auch angegeben sind die Dispersion (\bullet) und Partikelgrößen (----) [192].

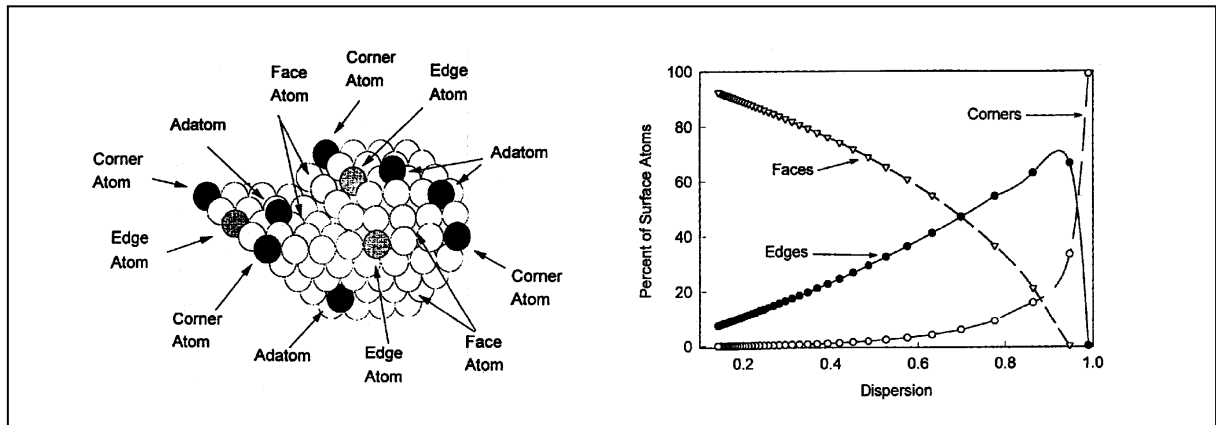


Abbildung 5.1.32: Anteil der Atome auf der Fläche in Abhängigkeit der Koordinationszahl [193]. (\bullet : Ecken-, \circ : Kanten- und \circ : Flächenatome).

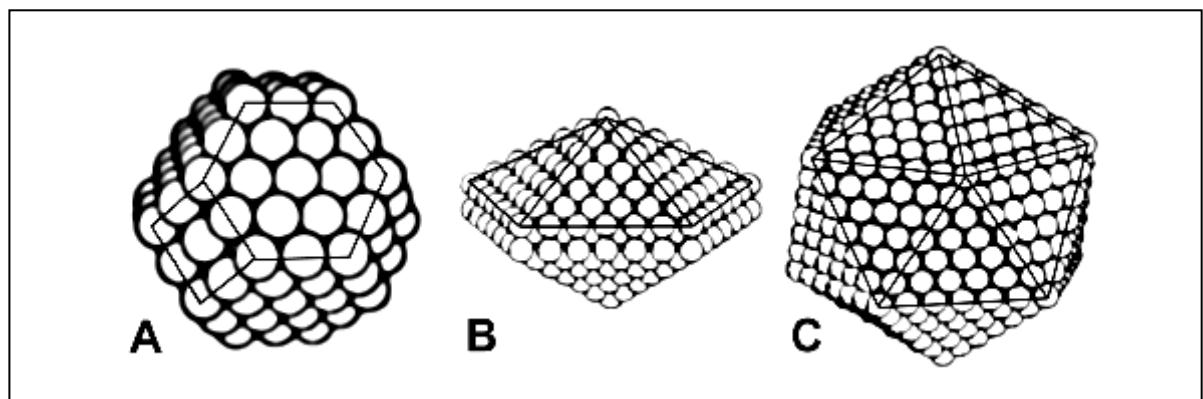


Abbildung 5.1.33: Modelle möglicher Partikel-Morphologien (A: Kuboktaeder, B: Dekaeder, C: Ikosaeder) [77].

Werden nun die Ergebnisse im Zusammenhang mit der Selektivität der Gold-Katalysatoren zu Glycerinsäure betrachtet, so fällt auf, dass diese in einem sehr kleinen Bereich mit der Gold-Partikelgröße zunächst auf einen maximalen Wert zunimmt (von $d_{Au} = 2,7$ auf $3,7$ nm steigt sie von 40 auf 75 %, siehe Abbildung 5.1.28 und Tabelle 5.1.3) und nimmt dann stark ab (von $d_{Au} = 3,7$ auf 23 nm fällt sie von 75 auf 62 %, Abbildung 5.1.28, Tabelle 5.1.3). Dass mit dieser Partikelgröße ein kritischer Bereich hinsichtlich der Morphologie getroffen wird, zeigen außerdem die Daten aus Tabelle 5.1.5. Bei diesen Experimenten wurden Katalysatoren mit mittleren Au-Partikelgrößen von 3 bis 7 nm eingesetzt. Hier wiederum wird die höchste Selektivität zu Glycerinsäure mit dem Katalysator erzielt, dessen mittlere Gold-Partikelgröße 3 nm beträgt. Mit steigenden Partikelgrößen nimmt diese wieder ab. Aus den Abbildungen 5.1.31 und 5.1.32 ist ersichtlich, dass nur die Anzahl der Ecken-Atome merklich von der Partikelgröße betroffen ist. Die Zahl dieser Atome nimmt zunächst mit der Partikelgröße sehr schnell zu, um dann wieder rasch abzufallen. Diese ersten Untersuchungen scheinen demnach darauf hinzuweisen, dass die Anzahl der Atome mit der kleinsten Koordinationszahl, d.h. die Anzahl der Eckenatome der Gold-Partikel, für die Oxidationsreaktion ausschlaggebend ist. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass an den Eckenplätzen adsorbiertes Glycerol vorzugsweise zu Glycerinsäure oxidiert wird.

5.1.2.3 Katalysator-Recycling

Im Rahmen der Untersuchung der Katalysator-Eigenschaften wurde schließlich das Deaktivierungsverhalten des präparierten Au-1/BP-Katalysators geprüft. Dazu wurden Recyclingversuche durchgeführt, bei welchen der Katalysator jeweils bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ frisch eingesetzt und nach dem ersten Einsatz filtriert, gewaschen, getrocknet und in einem zweiten Versuch eingesetzt wurde (siehe Abbildung 5.1.34). Für die Versuche bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte kein Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen den zwei Versuchen festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator während der Reaktion nicht deaktiviert. Betrachtet man jedoch die Konzentrations-Zeit-Verläufe in Abbildung 5.1.34 genauer, so stellt man fest, dass der Katalysator sehr aktiv ist. In der ersten halben Stunde wird Glycerol in beiden Fällen vollständig umgesetzt. Es wäre also plausibel, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch ist, um einen eventuell vorhandenen Unterschied zu detektieren. Um die Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses zu prüfen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch Absenken der Temperatur von

60 °C auf 25 °C verringert wurde. Der Katalysator scheint beim zweiten Einsatz aktiver zu sein als im ersten Versuch bei 25 °C, was aber auf unterschiedliche Glycerol-Anfangskonzentrationen zurückzuführen ist. Um das molare Verhältnis Glycerol/Au konstant zu halten, wurde nämlich die Konzentration der Glycerol-Lösung im zweiten Versuch bei 25 °C gesenkt. Aus den Kurvenverläufen, der bei 25 °C durchgeführten Versuche, geht hervor, dass keine Deaktivierung des Katalysators stattfindet, da die Reaktionsgeschwindigkeiten (Anstieg der c/t -Kurven) gleich sind. Dieses Ergebnis wird außerdem durch Stickstoff-Physisorptionsmessungen des Katalysators vor und nach der Reaktion unterstützt. Wie in Tabelle 5.1.6 gezeigt, ändert sich die gemessene spezifische Oberfläche des Katalysators vor und nach zwei Reaktionen nur um etwa 4 %.

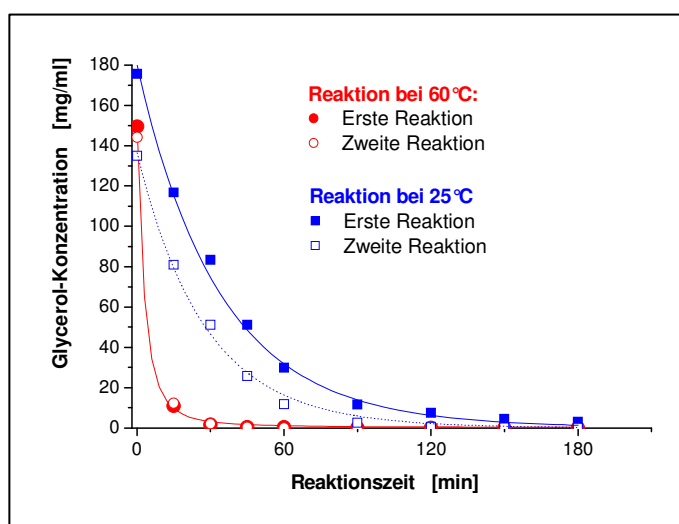


Abbildung 5.1.34: Zeitlicher Verlauf der Glycerol-Konzentration bei 25 °C und 60 °C jeweils frisch und nach wiederholtem Einsatz der Katalysatoren.

Reaktionsbedingungen: 100 ml einer 1,5 M Glycerol-Lösung, Katalysator: Au_1/BP, Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], rpm = 1500, p_{O_2} = 10 bar.

Tabelle 5.1.6: Ergebnisse der Physisorption-Messungen.

Material	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
BP-Träger nicht behandelt	1539
Au-1/BP vor Aktivierung	1545
Au-1/BP nach Aktivierung	1545
Au-1/BP nach Aktivierung und 2 Reaktionszyklen	1481

5.1.3 Kinetik und Modellierung der Glycerol-Oxidation

5.1.3.1 Stofftransport-Untersuchung

Bei der Untersuchung der Kinetik einer heterogen katalysierten Reaktion ist es entscheidend, die verschiedenen Regime, d.h. das kinetische und das stofftransportlimitierte, zu bestimmen. Lässt man den Stofftransport außer Acht, so können hinsichtlich der intrinsischen (wahren) Kinetik falsche Schlüsse gezogen werden. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit des Untersuchungsbereichs zu bewerten. Dafür muss der kinetische Arbeitsbereich von den stofftransportlimitierten Bereichen experimentell getrennt werden. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit die Parameter variiert, die einen Einfluss auf den Stofftransport ausüben, um die Bereiche der Stofftransport-Limitierung zu bestimmen. In Abbildung 5.1.35 ist der Konzentrationsgradient von Sauerstoff im dreiphasigen System Sauerstoff / wässrige Glycerol-Lösung / Katalysator unter Annahme eines stationären Zustandes dargestellt.

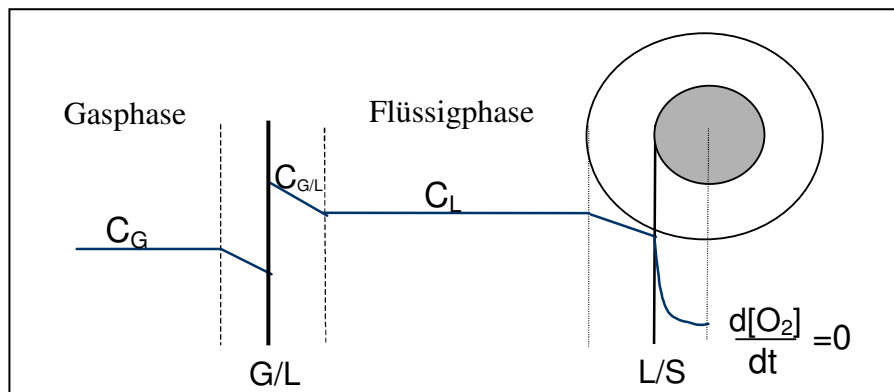


Abbildung 5.1.35: O_2 -Konzentrationsgradient bei einer heterogen katalysierten Flüssigphasen Oxidation [194].

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass der Stofftransport zunächst durch zwei Grenzflächen betrachtet werden muss: Der so genannte äußere Stofftransport aus dem Volumen der Gasphase durch die erste Phasengrenzfläche in die Flüssigphase und der Transport durch die Flüssig / Fest-Grenzfläche in die Katalysatorporen. Schließlich soll die innere Diffusion in den Katalysator-Poren betrachtet werden. Zur Evaluierung des Stofftransporteinflusses müssen bei einer dreiphasigen Reaktion eine Reihe von reaktionstechnischen Parametern untersucht werden. Diese sind in Tabelle 5.1.7 aufgeführt. Untersucht man zum Beispiel den äußeren Stofftransport, so sollen Parameter wie

Durchmischung, Druck oder (sekundär) Temperatur in Betracht gezogen werden, wie in den durchgeführten Batch-Versuchen im Abschnitt 5.1.1 aufgeführt.

Aus Tabelle 5.1.7 kann außerdem entnommen werden, dass zur Bestimmung des inneren Stofftransporteinflusses die Korngröße des Katalysators variiert wird. Dies ist im Fall der mit Au/BP-katalysierten Glycerol-Oxidation äußerst schwierig, denn der benutzte Träger soll laut Hersteller-Angabe eine Primär-Teilchengröße von ca. 12 nm aufweisen. Mittels Laser-Beugungsmessungen konnte bestätigt werden, dass die Katalysator-Korngröße zumindest kleiner als 1 μm ist.

Tabelle 5.1.7: Einfluss verschiedener reaktionstechnischer Parameter in einem dreiphasigen (Gas / Flüssig / Fest) katalytischen Prozess [195].

Parameter	Primärer Einfluss
Rührertyp, Rührgeschwindigkeit	Gas/Flüssig-Stofftransport
Druck	Gas/Flüssig-Stofftransport Flüssig/Fest-Stofftransport Chemische Reaktion
Katalysator-Menge	Flüssig/Fest-Stofftransport
Korngröße des Katalysators	Flüssig/Fest-Stofftransport
Temperatur	Chemische Reaktion
Konzentration des flüssigen Reaktanten	Flüssig/Fest-Stofftransport Chemische Reaktion

In der Literatur sind Korrelationen zwischen charakteristischen Größen für den Stofftransport (wie z.B. Stofftransportdurchgangskoeffizienten) und den experimentell zugänglichen Einflussgrößen (wie z.B. Reaktionsgeschwindigkeit) bekannt [196-200]. Mit deren Hilfe kann abgeschätzt werden, ob die äußere bzw. innere Diffusion limitierend ist. Aus diesem Grund

wurden zunächst die benötigten Stoffdaten recherchiert und damit wie nachfolgend beschrieben quantitativ Abschätzungen vorgenommen.

5.1.3.1.1 Stoffdaten des Systems

In den Tabellen 5.1.8 und 5.1.9 sind die bekannten bzw. errechneten technischen Größen zusammengefasst.

Tabelle 5.1.8: Stoffdaten des dreiphasigen Systems O₂/wässrige Glycerol-Lösung/Katalysator

Stoffdaten	Symbol	Wert	[Einheit]
^{*)} Henry Konstante von O ₂ [201]	H	99,7	[kPa·m ³ ·mol ⁻¹]
^{*)} Diffusionskoeffizient von O ₂ [196, 202]	D	1,925·10 ⁻⁵	[cm ² ·s ⁻¹]
^{*)} Dichte [203]	ρ	1,030	[g·cm ⁻³]
^{*)} Dynamische Viskosität [203]	μ	0,01046	[g·cm ⁻¹ ·s ⁻¹]
^{*)} Kinematische Viskosität [203]	σ	70,3	[g·s ⁻²]
Korngröße des Katalysators	d _{Cat}	50 .. 1000	[nm]
Dichte des Katalysators	ρ _{Cat}	1,50	[g·cm ⁻³]
Porosität des Katalysators	ε	0,71	[-]
Tortuosität des Katalysators	τ	2 .. 15	[-]
Formfaktor des Katalysators	ψ	0,5 .. 1	[-]

^{*)} Daten für eine 1,5 M wässrige Glycerol-Lösung.

Tabelle 5.1.9: Technische Größen der dreiphasigen Reaktionsdurchführung der Glycerol-Oxidation

Parameter	Symbol	Wert	[Einheit]
O ₂ -Druck	p	10 ³	[kPa]
Temperatur	T	60	[°C]
Reaktorvolumen	V _R	0,3·10 ⁻³	[m ³]
Reaktionsvolumen	V _I	0,3·10 ⁻³	[m ³]
Rührgeschwindigkeit	N	1500	[rpm]
Propeller Durchmesser	d _i	3,5	[cm]
Newtonzahl des eingesetzten Rührers [198]	N _P	0,7	[-]
Durchmesser des Rohrs für die Gaszuleitung	d _T	0,15	[cm]
Gas-Oberflächengeschwindigkeit	V _s	6,22	[cm·s ⁻¹]
Eingetragene Energie pro Masseneinheit der Flüssigkeit [198]	$e = \frac{N_P \cdot l^5 \cdot N^3}{V_I}$	7,8·10 ⁵	[cm ² ·s ⁻³]
Verhältnis Katalysatormasse / Reaktorvolumen	ω	4	[kg·m ⁻³]
Zusammenfassende Größe [198]	$a_p = \frac{6 \cdot \omega}{\rho \cdot d_{Cat}}$	a ₅₀ = 3200	[cm ⁻¹]
		a ₁₀₀₀ = 160	[cm ⁻¹]

5.1.3.1.2 Dimensionslose Kennzahlen

Dimensionslose Kennzahlen wurden aus den Daten der Tabellen 5.1.8 und 5.1.9 berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.1.10 aufgelistet.

Tabelle 5.1.10: Dimensionslose Kennzahlen des dreiphasigen Systems O₂/wässrige Glycerol-Lösung/Katalysator.

Kennzahl	Formel	Wert
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{d_i^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu}$	30000
Froude-Zahl	$Fr = \frac{d_i \cdot N^2}{g}$	2,2
Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$	530
Sherwood-Zahl*	$Sh = \frac{k_s \cdot d_{Cat}}{D}$	1,2 .. 2,3

*: siehe Berechnung in 5.1.3.1.3

5.1.3.1.3 Theoretische Ansätze

Zur Abschätzung des Stofftransports stellte sich die Frage, ob unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Reaktor, Druck, Temperatur, Rührertyp, Rührerdrehzahl, Katalysatormenge usw.) der Stofftransport schneller oder langsamer verläuft als die chemische Reaktion selbst, d.h. ob die gesamte beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit durch diesen Transport limitiert ist oder nicht. Chaudhari *et al.* haben Kriterien vorgeschlagen um diese Frage mathematisch zu beschreiben [197]:

$$\alpha_l = \frac{r_i}{k_l a \cdot C_i^*} < 0,1 \quad \text{Gl. 5.1.1}$$

Ist dieses Kriterium erfüllt, so ist der äußere Transport von Sauerstoff in die Glycerol-Lösung nicht limitierend. Vor der Berechnung dieses Kriteriums soll das Produkt $k_l a$ ermittelt werden. Yagi *et al.* haben eine Korrelation aufgestellt, mit der $k_l a$ mit Hilfe von Stoffdaten und Kennzahlen auch für das System O₂/Glycerol ermittelt werden kann [196]:

$$\frac{k_l a \cdot d_i^2}{D} = 0,06 \cdot Re^{1,5} \cdot Fr^{0,19} \cdot Sc^{0,5} \cdot \left(\frac{\mu \cdot V_s}{\sigma} \right)^{0,6} \cdot \left(\frac{N \cdot d_i}{V_s} \right)^{0,32} \quad \text{Gl. 5.1.2}$$

Entnimmt man die benötigten Größen entsprechend aus den Tabellen 5.1.8, 5.1.9 und 5.1.10, so errechnet sich der $k_l \cdot a$ Wert zu: $k_l \cdot a = 0,465 \text{ s}^{-1}$. Einsetzen in Gleichung 5.1.1 ergibt:

$$\alpha_l = \frac{r_i}{k_l a \cdot C_i^*} = \frac{0,127 \cdot 10^{-2} \text{ [g} \cdot \text{s}^{-1}]}{0,465 \text{ [s}^{-1}] \cdot 0,32 \text{ [g} \cdot \text{l}^{-1}] \cdot 0,1 \text{ [l]}} = 0,085$$

Das Kriterium in Gleichung 5.1.1 ist somit erfüllt. Dies bedeutet, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen der äußere O_2 -Stofftransport nicht limitierend ist.

Der Sauerstofftransport durch die Flüssig/Fest-Grenzfläche wurde gemäß Chaudhari [197] mit Hilfe von Gleichung 5.1.3 abgeschätzt.

$$\alpha_s = \frac{r_i}{k_s a_p \cdot C_i^*} < 0,1 \quad \text{Gl. 5.1.3}$$

Der Flüssig/Fest-Stofftransportkoeffizient k_s kann nach folgender Korrelation abgeschätzt werden [198-200]:

$$Sh = \left[2 + 0,4 \cdot \left(\frac{e \cdot d_{Cat}^4}{\nu^3} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right] \cdot \psi \quad \text{Gl. 5.1.4}$$

$$\text{und } Sh = \frac{k_s \cdot d_{Cat}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.5}$$

Zunächst wird aus Gleichung 5.1.4 die Sherwood-Zahl, anschließend aus Gleichung 5.1.5 der Koeffizient k_s berechnet. Schließlich wird dann mit Gleichung 5.1.3 das Verhältnis Reaktionsgeschwindigkeit zu Flüssig/Fest-Stofftransport (α_s) bestimmt. Wie jedoch aus den Gleichungen 5.1.4 und 5.1.5 hervorgeht, wird bei den Berechnungen die mittlere Katalysator-Größe d_{Cat} benötigt. Bekannt ist einerseits wie erwähnt aus Laserbeugungsmessungen, dass diese kleiner als 1000 nm ist und andererseits aus TEM-Untersuchungen, dass sie größer als 50 nm sein muss. Ebenso wurde der Formfaktor ψ in dem Bereich 0,5 bis 1 variiert. Die

Berechnungen wurden in diesem Größenbereich durchgeführt und sind in Tabelle 5.1.11 aufgestellt.

Tabelle 5.1.11: Ergebnisse der Berechnungen aus Gleichungen 5.1.3 bis 5.1.5.

d_{Cat} [nm]	ψ	Sh	k_s [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]	α_s
50	0,5	1,00	3,87	$3,2 \cdot 10^{-6}$
	1	2,01	7,73	$1,6 \cdot 10^{-6}$
1000	0,5	1,08	0,21	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	1	2,16	0,42	$5,9 \cdot 10^{-4}$

Der charakteristische Koeffizient α_s für den Flüssig/Fest-Stoffübergang ist in allen betrachteten Fällen (bezüglich Katalysator-Korngöße und Formfaktor) viel kleiner als 0,1. Der Sauerstoff-Transport durch die Flüssig/Fest-Phasengrenzfläche unter den betrachteten Reaktions-Bedingungen ist folglich nicht gehemmt.

Es kann ebenfalls mit Hilfe des Chaudhari-Kriteriums (Gleichung 5.1.7) abgeschätzt werden, ob die innere Diffusion gehemmt ist [197]:

$$\phi_{\text{exp}} = \frac{d_{\text{cat}}}{6} \cdot \left[\frac{\rho_{\text{cat}} \cdot r_{\text{if}}}{\omega \cdot D_{\text{eff}} \cdot C_i^*} \right]^{0,5} < 0,2 \quad \text{Gl. 5.1.7}$$

Mit Hilfe von Gleichung 5.1.7 und den benötigten Größen aus den Tabellen 5.1.8 bis 5.1.10 ergeben sich die in Tabelle 5.1.12 aufgeführten Werte. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme eines Tortuositätsfaktors für eine untere und obere Grenze (2 bzw. 15).

Das Kriterium der Gleichung 5.1.7 ist in jedem betrachteten Fall erfüllt, was bedeutet, dass der Sauerstoff-Transport innerhalb der Katalysatorporen nicht limitiert ist. Daraus folgt, dass somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht Stofftransport limitiert ist. Soll die Kinetik der heterogen katalysierten Glycerol-

Oxidation modelliert werden, so muss der Stofftransport im Modell nicht explizit aufgeführt werden, da dieser im Untersuchungsbereich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht bestimmt.

Tabelle 5.1.12: Ergebnisse der Berechnungen aus Gleichung 5.1.7.

d_{Cat} [cm]	$D_{\text{eff}} \cdot 10^5$ [cm ² ·s ⁻¹]		ϕ_{exp}
$50 \cdot 10^{-7}$	0,683	mit: $\begin{cases} \varepsilon = 0,71 \\ \tau = 2 \end{cases}$	0,002
	0,091	mit: $\begin{cases} \varepsilon = 0,71 \\ \tau = 15 \end{cases}$	0,0007
$1000 \cdot 10^{-7}$	0,683	mit: $\begin{cases} \varepsilon = 0,71 \\ \tau = 2 \end{cases}$	0,04
	0,091	mit: $\begin{cases} \varepsilon = 0,71 \\ \tau = 15 \end{cases}$	0,014

5.1.3.2 Kinetische Modellierung mit ModEst®

Bei der kinetischen Modellierung wurden allein die Experimente in Betracht gezogen, bei denen der Stofftransport nicht limitiert ist, d.h. die im kinetischen Regime durchgeführt wurden (Versuchsdaten siehe Anhang A1). Wie im vorherigen Kapitel aufgeführt, wird aus diesem Grund der Stofftransport in dem Modell nicht explizit berücksichtigt. In Abbildung 5.1.37 ist das Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation dargestellt, auf dem die Modellierung basiert. Das kinetische Modell wurde mit der Software ModEst® [204] aufgestellt, wobei die Parameterschätzung durch Minimierung der Zielfunktion, der Summe der Fehler-Quadrate Q , durchgeführt wurde:

$$Q = \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{est}})^2 \cdot w_f \quad \text{Gl. 5.1.8}$$

In Gleichung 5.1.8 sind y_{exp} die experimentellen, y_{est} die mit dem Modell berechneten Werte (in diesem Fall die jeweiligen Konzentrationen der Komponenten) und w_f der so genannte Gewichtungsfaktor. Letzterer ist ein Faktor, mit dem die einzelnen experimentellen Daten unterschiedlich gewichtet werden können. Im Falle der Glycerol-Oxidation wurden alle

Gewichtungsfaktoren gleich zu einander und gleich 1 gesetzt, da wie Abschätzungen zeigten die verschiedene Gewichtung der Experimente keine Verbesserung bezüglich der Standard-Fehler brachte.

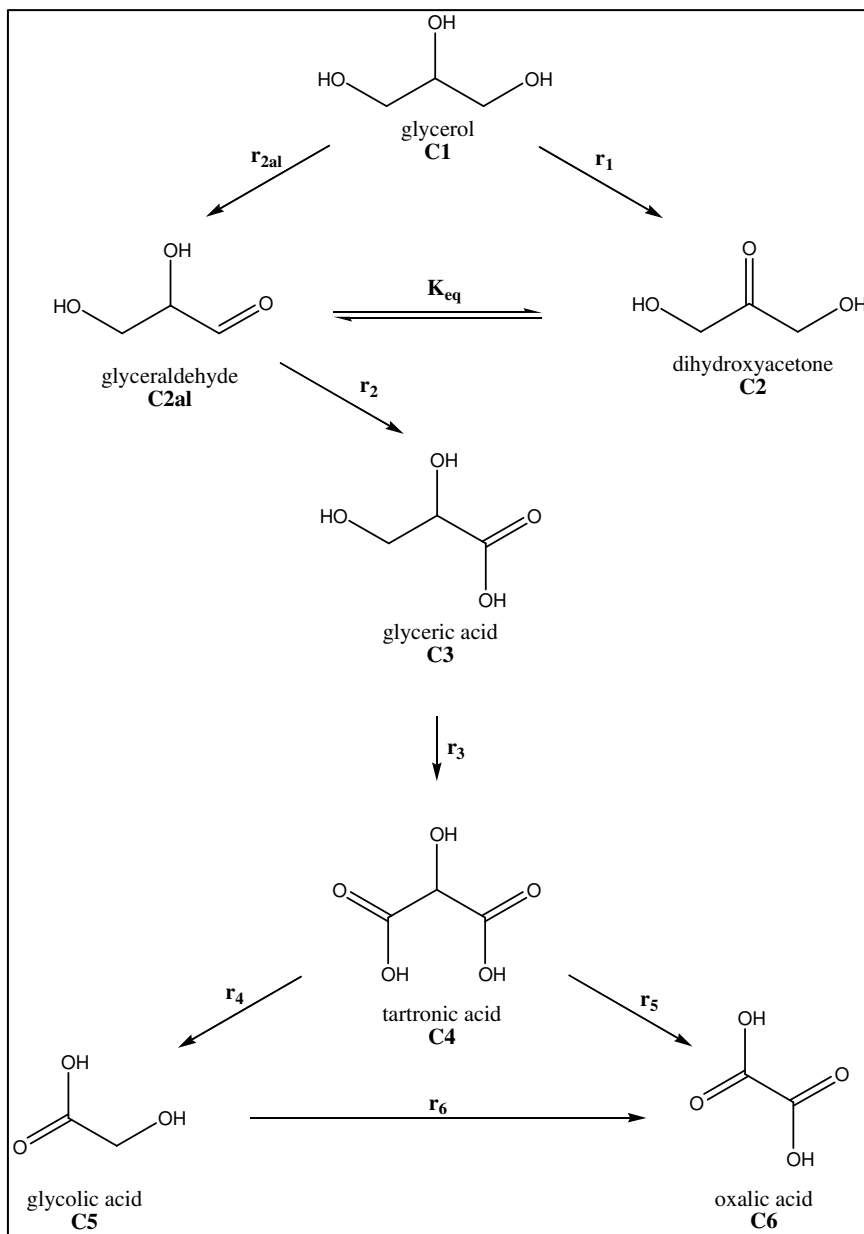


Fig. 5.1.36: Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation als Basis für die kinetische Modellierung.

Das semi-empirische kinetische Modell beschreibt zunächst alle in Abbildung 5.1.32 dargestellten Teilreaktionen r_i , deren Teilreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i , Aktivierungsenergien E_{Ai} , Teilreaktionsordnungen n_i (bezüglich des entsprechenden Eduktes) und n_{bi} (bezüglich der Konzentration der Base) und schließlich die Adsorptionskonstanten K_i :

$$r_i = \frac{k_i \cdot w \cdot C_i^{ni} \cdot C_{base}^{nbi}}{\left[1 + \sum_{j=1}^6 K_j \cdot C_j \right]} \quad \text{Gl. 5.1.9}$$

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{Ai}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 5.1.10}$$

Erste Parameter-Schätzungen wurden hinsichtlich aller in Gleichung 5.1.9 enthaltenen Parameter durchgeführt. Daraus konnten die im Folgenden beschriebenen Vereinfachungen getroffen und somit die Anzahl der Parameter reduziert werden.

Erste Rechnungen zeigten, dass die Bildung von Glycerinsäure (C3) über die Oxidation der sekundären OH-Gruppe sowie das Gleichgewicht (K_{eq}) zwischen Dihydroxyaceton (C2) und Glyceraldehyd vernachlässigbar gegenüber der Bildung von Glycerinsäure über die Oxidation der primären OH-Gruppe von Glycerol ist. Außerdem ergab sich, dass dieser Schritt, die Oxidation von Glycerol zu Glycerinsäure über Glyceraldehyd, hauptsächlich von der Weiteroxidation des Aldehydes abhängig ist. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Weiteroxidation von Dihydroxyaceton (C2) in einem Folgeschritt nicht mehr betrachtet. Ebenfalls basierend auf den ersten Ergebnissen wurde die Oxidation von Tartronsäure (C4) allein zu Glycolsäure betrachtet (Abbildung 5.1.36, Schritt r_4), da die Parallelreaktion, die Oxidation zu Oxalsäure (Schritt r_5 in Abbildung 5.1.36), eine viel kleinere Teilreaktionsgeschwindigkeit zeigte, verglichen zu r_4 und r_6 . Dies deutet darauf hin, dass Oxalsäure maßgeblich aus der Oxidation von Glycolsäure gebildet wird.

In Tabelle 5.1.13 sind die einzelnen Werte der Aktivierungsenergien der Teilreaktionen aufgeführt, die aus der Rechnung erhalten wurden. Auf der Grundlage, dass diese sich nicht stark von einander unterscheiden, wurden für die weiteren Rechnungen alle Aktivierungsenergien gleichgesetzt. Mit den bisherigen Ergebnissen wurde die Anzahl der Parameter auf 21 reduziert. Die darauf folgenden Rechnungen zeigten (i) ähnliche Werte für die einzelnen Teilreaktionsordnungen bezüglich der Basenkonzentration (n_{bi}), so dass diese gleich gesetzt wurden (n_b) und (ii) sehr kleine Werte für die Adsorptionskonstanten K_i außer für Glycerol (K_1), Glycerinsäure (K_3) und Tartronsäure (K_4), wie in Tabelle 5.1.14 gezeigt und durch das Verhältnis K_i/K_1 hervorgehoben.

Tabelle 5.1.13: Ausschnitt aus den Ergebnissen der Kinetik-Modellierung: Berechnete Werte der Aktivierungsenergien der Teilreaktionen.

Parameter	Abschätzung [kJ/mol]	Standard-Fehler [kJ/mol]	Relativer Standard-Fehler [%]
E _{A1}	47	8,3	5,6
E _{A2}	41	3,7	10,8
E _{A3}	50	4,8	10,2
E _{A4}	47	4,5	10,2
E _{A6}	42	9,6	4,3

Zu den Werten der Adsorptionskonstante (K_i) ist an dieser Stelle anzumerken, dass im Falle der Einbeziehung der Adsorptionskonstante aller Komponente ($K_1 \dots K_6$) in das Modell, die Simulationen große Standard-Fehler für diese Werte ergaben (Tabelle 5.1.14). Wurden jedoch die Adsorptionskonstanten von Dihydroxyaceton (K_2), Glycolsäure (K_5) und Oxalsäure (K_6) gegenüber den von Glycerol (K_1), Glycerinsäure (K_3) und Tartronsäure (K_4) vernachlässigt (siehe letzte Spalte in Tabelle 5.1.14), so wurden die Adsorptionskonstanten mit einem relativen Standard-Fehler von maximal 4,8 % abgeschätzt (Tabelle 5.1.15).

Tabelle 5.1.14: Ausschnitt aus den Ergebnissen der Kinetik-Modellierung: Berechnete Werte der Adsorptionskonstanten K_i .

Parameter	Adsorptionskonstante von	Abschätzung \pm Standard-Fehler	Relativer Wert K_i/K_1
K ₁	Glycerol	$(0,068 \pm 0,19) \cdot 10^2$	1
K ₂	Dihydroxyaceton	$(2,36 \pm 25,0) \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
K ₃	Glycerinsäure	$(0,13 \pm 0,38) \cdot 10^2$	1,9
K ₄	Tartronsäure	$(1,05 \pm 2,81) \cdot 10^2$	15,4
K ₅	Glycolsäure	$(0,15 \pm 16,9) \cdot 10^{-2}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$
K ₆	Oxalsäure	$(0,05 \pm 6,05) \cdot 10^{-2}$	$0,08 \cdot 10^{-3}$

Somit wurde die Anzahl der zu bestimmenden kinetischen Parameter auf 15 reduziert, um das in Abbildung 5.1.36 gezeigte Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation zu modellieren:

$$\frac{dC_1}{dt} = -(r_1 + r_2) = - \frac{k_1 \cdot w \cdot C_1^{n1} \cdot C_{base}^{nb} + k_2 \cdot w \cdot C_1^{n2} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.11}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = r_1 = \frac{k_1 \cdot w \cdot C_1^{n1} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.12}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = r_2 - r_3 = \frac{k_2 \cdot w \cdot C_1^{n2} \cdot C_{base}^{nb} - k_3 \cdot w \cdot C_3^{n3} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.13}$$

$$\frac{dC_4}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 = \frac{k_3 \cdot w \cdot C_3^{n3} \cdot C_{base}^{nb} - k_4 \cdot w \cdot C_4^{n4} \cdot C_{base}^{nb} - k_5 \cdot w \cdot C_4^{n5} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.14}$$

$$\frac{dC_5}{dt} = r_4 - r_6 = \frac{k_4 \cdot w \cdot C_4^{n4} \cdot C_{base}^{nb} - k_6 \cdot w \cdot C_5^{n6} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.15}$$

$$\frac{dC_6}{dt} = r_6 = \frac{k_6 \cdot w \cdot C_5^{n6} \cdot C_{base}^{nb}}{D} \quad \text{Gl. 5.1.16}$$

Mit:

$$D = [1 + K_1 \cdot C_1 + K_3 \cdot C_3 + K_4 \cdot C_4]$$

Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle 5.1.15 aufgeführt. Dabei wurden die Parameter mit relativen Standard-Fehlern von maximal 8,6 % ermittelt. Entsprechende Vergleiche der experimentell ermittelten mit den modellierten Konzentrations-Zeit-Verläufe sind in Abbildungen 5.1.37 **A**, **B**, **C** und **D** gezeigt.

Tabelle 5.1.15: Ergebnisse der kinetischen Modellierung mit ModEst®.

Parameter	Abschätzung	Standard-Fehler	Relativer Standard-Fehler* [%]
n_1	1,2	$1,07 \cdot 10^{-1}$	8,6
n_2	0,4	$2,84 \cdot 10^{-4}$	0,1
n_3	0,9	$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,0
n_4	0,1	$6,30 \cdot 10^{-3}$	5,1
n_6	1,5	$9,78 \cdot 10^{-2}$	6,6
n_b	0,6	$4,49 \cdot 10^{-2}$	7,5
K_1	7,4	$3,13 \cdot 10^{-1}$	4,2
K_3	12,4	$1,91 \cdot 10^{-1}$	1,5
K_4	102,2	$4,92 \cdot 10^0$	4,8
k_{01}	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	5,5
k_{02}	$20 \cdot 10^{-2}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	4,2
k_{03}	$14 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$	5,2
k_{04}	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$	8,3
k_{06}	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	3,2
E_A	$49,6 \cdot 10^3$	$2,94 \cdot 10^3$	5,9

*: Werte aufgerundet.

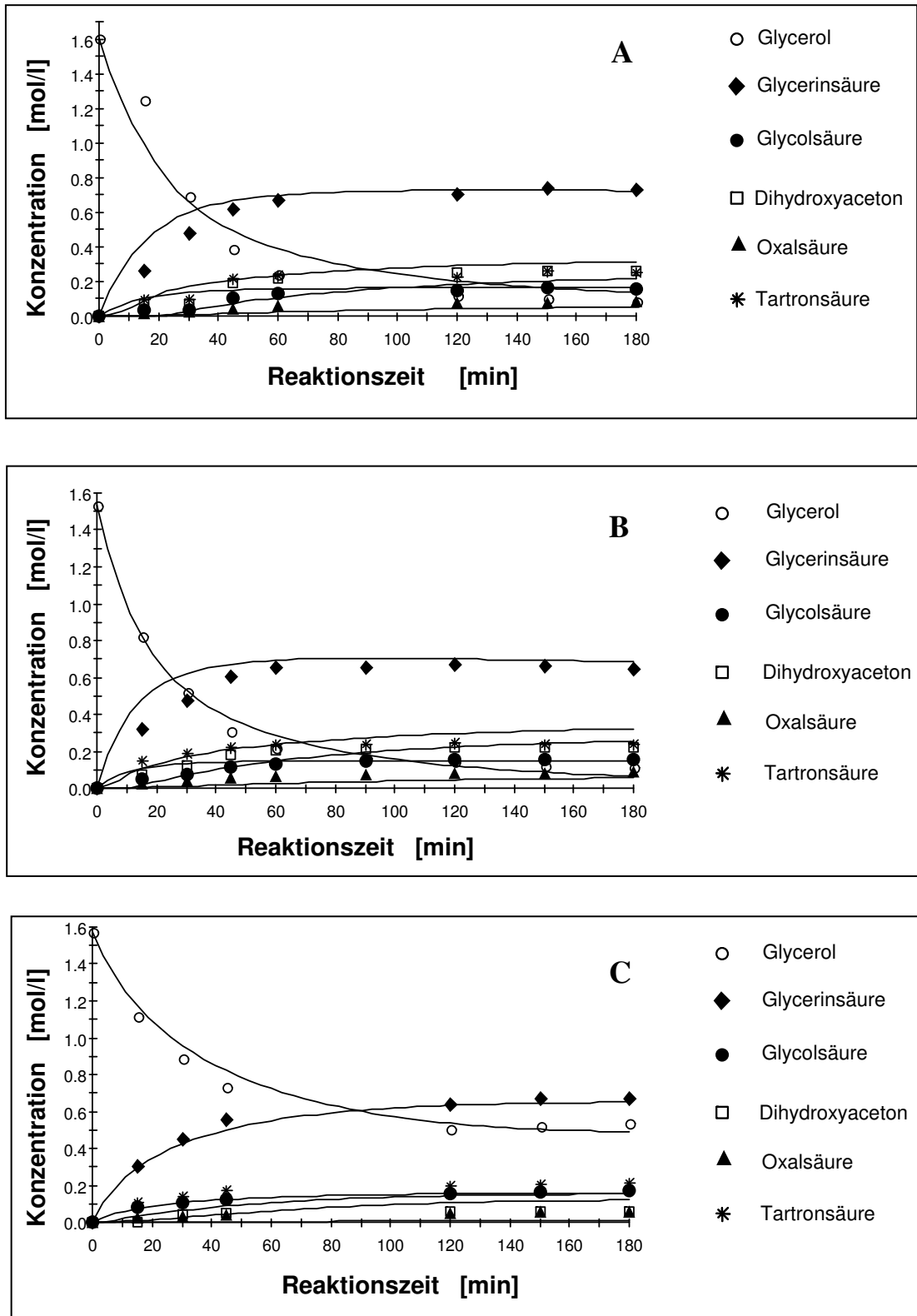


Abbildung 5.1.37: c/t-Profile der Glycerol-Oxidation: Experiment (Punkte) vs. Modellierung (Kurven).

Reaktionsbedingungen in (A):

100 ml einer 1,5 M Glycerol Lösung, NaOH/Glycerol = 2 [mol/mol], Glycerol/Au = 3500 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, T = 60 °C, rpm = 1500.

Reaktionsbedingungen in (B): wie in (A) außer Gly/Au = 2500 [mol/mol].

Reaktionsbedingungen in (C): wie in (A) außer NaOH/Gly = 1 [mol/mol].

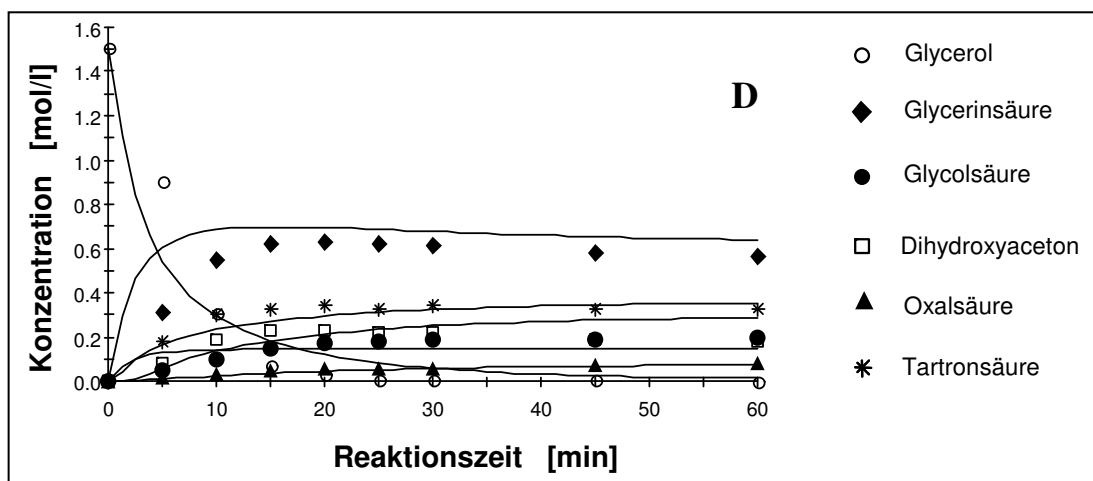


Abbildung 5.1.37: c/t-Profile der Glycerol-Oxidation: Experiment (Punkte) vs. Modellierung (Kurven).

Reaktionsbedingungen in (D): 100 ml einer 1,5 M Glycerol Lösung, NaOH/Glycerol = 1 [mol/mol], Glycerol/Au = 2500 [mol/mol], p_{O_2} = 10 bar, T = 100 °C, rpm = 1500.

Werden nun die kinetischen Parameter der Modellierung aus Tabelle 5.1.15 betrachtet, so fällt zunächst auf, dass die Produkte Glycerinsäure (C3) und Tartronsäure (C4) die größten Adsorptionskonstanten mit jeweils $K_3 = 12,4$ und $K_4 = 102,2$ aufweisen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass diese Produkte stark an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Oxidationsexperimente mit Glycerinsäure als Edukt konnten diesen Befund bestätigen (siehe Kapitel 5.1.1, Abbildung 5.1.19). Die Glycerinsäure-Oxidation wurde mit verschiedenen Anfangskonzentrationen durchgeführt; in jedem Fall wurde eine defizitäre Massenbilanz, proportional zur Glycerinsäure-Anfangskonzentration, verzeichnet, wie in Abbildung 5.1.19 dargestellt. Dieser Massenverlust kann nicht auf Totaloxidation zurückgeführt werden, da unter den gewählten milden Reaktionsbedingungen die Decarboxylierung nicht beobachtet wurde.

Weiterhin ergab die Parameterschätzung des vorgeschlagenen Modells mit einer einheitlichen Aktivierungsenergie für jeden Teilschritt im Reaktionsnetzwerk der Glycerol-Oxidation Zeit-Konzentrationsverläufe in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und der in der Modellierung berechnete Wert entspricht dem im Kapitel 5.1 experimentell ermittelten Wert von (50 ± 5) kJ/mol (siehe Tabelle 5.1.1). Aus Tabelle 5.1.15 kann auch entnommen werden, dass die Teilreaktionsordnung n_1 etwa dem Dreifachen von n_2 entspricht. Dies bedeutet, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Dihydroxyacetone viel stärker von der Glycerol-Anfangskonzentration abhängt als dies für Glycerinsäure der Fall ist. Mit hohen Glycerol-Anfangskonzentrationen wird die Oxidation der sekundären Alkohol-Funktion, die Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyacetone, demnach begünstigt.

5.2 Glycerol-Oxidation unter atmosphärischem Druck

Nach bisherigem Kenntnisstand sind keine Publikationen von anderen Gruppen bekannt, die die Glycerol-Oxidation an Gold-Katalysatoren unter atmosphärischem Druck untersuchen. Hutchings *et al.* berichteten sogar, dass kohlenstoffgeträgerte Gold-Katalysatoren unter atmosphärischem Druck in der Glycerol-Oxidation nicht aktiv sind [162]. Prati *et al.* untersuchen die Glycerol-Oxidation unter Druck (typischerweise bei 3 bar) und somit ohne pH-Kontrolle [166-168]. Gallezot *et al.* sind die erste Gruppe, die über die aerobe Glycerol-Oxidation berichtete; allerdings untersuchten sie die Reaktion mit Platin- und Palladium-Katalysatoren [107, 108, 161]. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die Glycerol-Oxidation mit Gold-Katalysatoren unter atmosphärischem Druck (Aufbau und Reaktionsbedingungen: siehe Kapitel 4.3.2) durchgeführt werden kann. Ferner soll das Augenmerk auf die strukturellen Eigenschaften des Gold-Katalysators fokussiert werden, um deren Einfluss auf das Selektivitätsverhalten zu untersuchen. Ziel dabei ist es, durch geeignete Wahl z.B. des Trägermaterials, der Katalysator-Präparationsmethode oder durch Einführung eines Zweitmetalls die Selektivität des Katalysators zugunsten von beispielsweise Dihydroxyaceton zu lenken.

5.2.1 Untersuchung verschiedener Kohlenstoffmaterialien als Träger für Gold-Katalysatoren

Vorversuche haben ergeben, dass kohlenstoffgeträgerte Gold-Katalysatoren hohe Aktivitäten in der Glycerol-Oxidation zeigen. Um den Einfluss des Trägers näher zu untersuchen, wurden verschiedene Au/C-Katalysatoren mit der Gold-Sol-Methode präpariert und bezüglich Aktivität und Selektivität verglichen. Abbildung 5.2.1 gibt die entsprechenden Umsätze wieder und zeigt deutlich, wie entscheidend die Wahl des Trägers ist. Wird nanodisperses Gold auf den Aktivkohlen NSX1G, NSX1 oder NSXU immobilisiert, so wird Glycerol mit diesen Katalysatoren innerhalb der ersten 3 Stunden fast vollständig oxidiert. Eine deutlich niedrigere Aktivität wird dagegen verzeichnet, wenn Gold auf den Trägern Black Pearls bzw. NSXP immobilisiert wird.

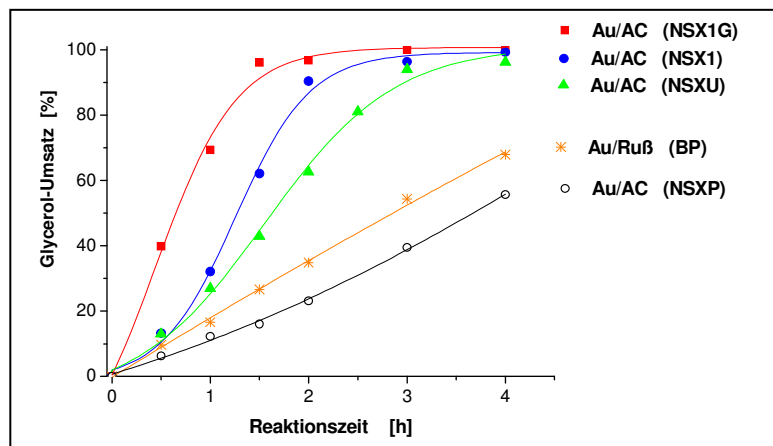


Abbildung 5.2.1 Umsatz-Zeit-Verlauf bei der Glycerol-Oxidation mit 1_Au/C-GS für verschiedene Kohlenstoffträger (AC: Aktivkohle, BP: RuB).

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 1,8$ g, 300 ml/min O_2 unter Normaldruck, $T = 60$ °C, rpm = 500.

Durch geeignete Wahl des Kohlenstoff-Trägers kann also zunächst die Aktivität der Katalysatoren in der Glycerol-Oxidation beeinflusst werden. Auf den ersten Blick erscheint es, dass die auf aktivkohlegeträgerten Katalysatoren die aktivsten sind. Da der Träger NSXP aber dieser Aussage widerspricht, sind die Aktivitätsunterschiede nicht nur auf den unterschiedlichen Kohlenstoff-Typen zurückzuführen. Werden die einzelnen Eigenschaften der Träger betrachtet, wie z. B. die spezifischen Oberflächen, so fällt auf, dass letztere sich in Abhängigkeit vom Material sehr stark voneinander unterscheiden (Tabelle 5.2.1). Um zu überprüfen, ob die katalytische Aktivität mit der BET-Oberfläche korreliert, wurde in Tabelle 5.2.1 die Zeit, die zum Erreichen von 50 % Umsatz benötigt wird (t_{50}), aus den Daten von Abbildung 5.2.1, aufgeführt. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass die Aktivität der Katalysatoren (t_{50}) nicht direkt mit deren spezifischen Oberfläche zusammenhängt. Außerdem wurden aus den Physisorptionsmessungen neben den gesamten spezifischen Oberflächen der verwendeten Träger auch die spezifischen Oberflächen der Mikroporen bestimmt. Eine direkte Korrelation bezüglich Aktivität lässt sich ermitteln, wenn die Aktivkohle-Träger (AC) untereinander verglichen werden. Aus den Daten in Tabelle 5.2.1 lässt sich zwanglos der Trend erkennen, dass die Aktivität der Au-1/AC-Katalysatoren mit abnehmender spezifischen Mikroporenoberfläche steigt.

Interessant war nun, ob sich diese Trends auch im Selektivitätsverhalten der Katalysatoren wieder finden lassen. Dazu sind in Abbildungen 5.2.2 und 5.2.3 die Selektivität/Umsatz-Diagramme zu den Hauptprodukten Glycerinsäure und Dihydroxyaceton angegeben.

Tabelle 5.2.1: Charakterisierungsdaten und katalytische Eigenschaften der Au/C-Katalysatoren für verschiedene Kohlenstoff-Träger.

	Kohlenstoff-Träger				
	NSX1G	NSX1	NSXU	BP	NSXP
Kohlenstoff-Typ	Aktivkohle	Aktivkohle	Aktivkohle	Ruß	Aktivkohle
¹⁾ t_{50} [min]	42	84	102	162	222
²⁾ Spezifische Oberfläche [m ² /g]	1000	820	1050	1540	1020
²⁾ Mikroporen-Oberfläche [m ² /g]	580	455	640	1050	625
²⁾ Mikroporen-Oberfläche [%]	58	55	61	61	68

¹⁾ Reaktionszeit zum Erreichen von 50 % Umsatz (Daten und Reaktionsbedingungen aus Abbildung 5.2.1)

²⁾ N₂-Physisorptionsmessungen

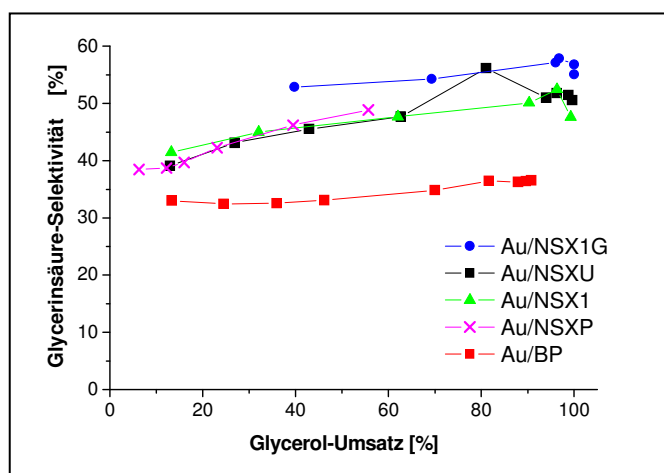


Abbildung 5.2.2: Glycerinsäure-Selektivität als Funktion des Umsatzes der Au-1/C-GS-Katalysatoren für verschiedene Kohlenstoff-Träger.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 1,8$ g, 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

Dabei fällt in erster Linie auf, dass in Abhängigkeit vom Kohlenstoff-Material die Katalysatoren unterschiedliche Selektivitäten zeigen. Das auf Ruß (Black Pearls) geträgerte Gold unterscheidet sich nämlich eindeutig in seinem Selektivitätsverhalten von dem auf Aktivkohlen geträgerten Gold. Wird Glycerol mit dem Au/NSX1G-Katalysator oxidiert, so wird hauptsächlich die primäre Alkohol-Gruppe oxidiert und Glycerinsäure als Hauptprodukt gebildet. Verwendet man dagegen Au/BP, so beträgt die Selektivität zu Dihydroxyaceton

30 % (bei 50 % Umsatz). Zum Vergleich beträgt die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit dem auf aktivkohlegeträgerten Katalysator bei gleichem Umsatz etwa 15 % (Abbildung 5.2.3).

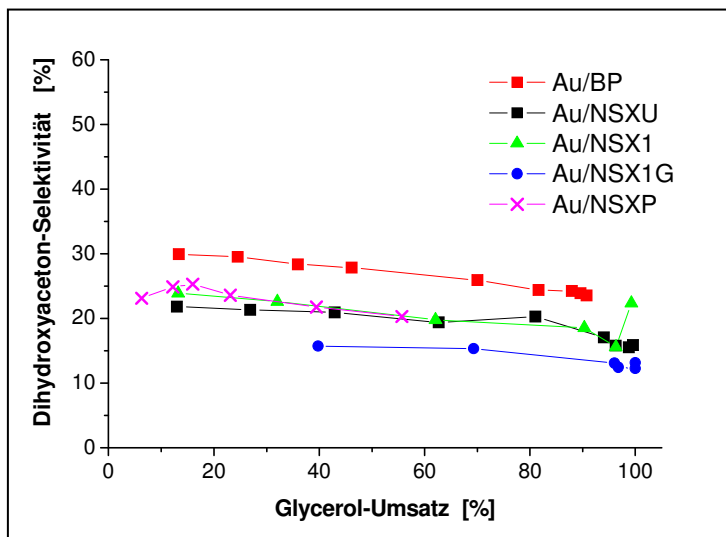


Abbildung 5.2.3: Dihydroxyaceton-Selektivität als Funktion des Umsatzes der Au-1/C-GS-Katalysatoren für verschiedene Kohlenstoff-Träger.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 1,8$ g, 300 ml/min O_2 unter Normaldruck, $T = 60$ °C, rpm = 500.

Diese Untersuchung zeigte einen Träger-Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften: durch geeignete Wahl des Kohlenstoffmaterials lässt sich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Produkt-Selektivitäten der Glycerol-Oxidation beeinflussen.

Dieses Ergebnis konnte in einer weiteren Versuchsreihe bestätigt werden. Dazu wurden 8 Ma.%ige Gold-Katalysatoren auf Ruß und Aktivkohle mit der Fällungsmethode nach Gallezot *et al.* präpariert [161] und in der Glycerol-Oxidation hinsichtlich des Trägereffekts getestet (Abbildungen 5.2.4 und 5.2.5). Bei diesen Versuchen wurde das molare Verhältnis Glycerol/Au von 2460 auf 850 mol/mol bei Verwendung entsprechend kleinerer Katalysatormengen verringert. Obwohl die Katalysatoren nach unterschiedlichen Methoden präpariert wurden, bestätigt sich das Ergebnis, dass der Träger sowohl die Aktivität (Abbildung 5.2.4) als auch die Selektivität (Abbildung 5.2.5) des Katalysators beeinflusst.

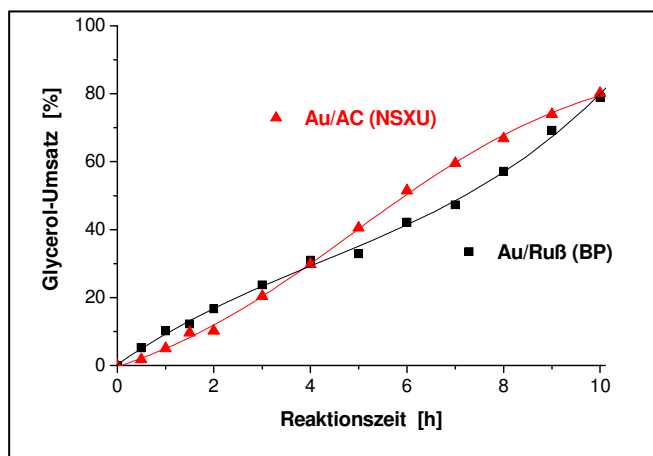


Abbildung 5.2.4: Glycerol-Umsatz als Funktion der Reaktionszeit mit Au/C-Gal-Katalysatoren für verschiedene Kohlenstoff-Träger.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 850 [mol/mol], 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

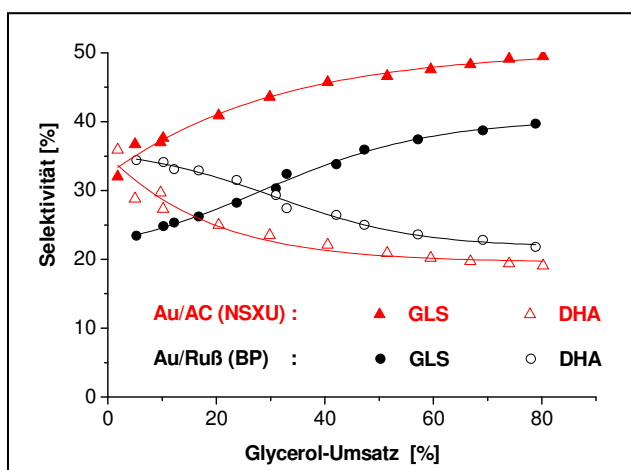


Abbildung 5.2.5: Selektivität zu Glycerinsäure (GLS) und Dihydroxyaceton (DHA) als Funktion des Umsatzes mit Au/C-Gal-Katalysatoren für verschiedene Kohlenstoff-Träger.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 850 [mol/mol], 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

Außerdem geht aus Abbildung 5.2.5 hervor, dass der Au/AC-NSXU-Katalysator unabhängig vom Umsatz stets eine höhere Selektivität zu Glycerinsäure aufweist als zu Dihydroxyaceton. Mit dem Au/BP-Katalysator wird dagegen Dihydroxyaceton bis etwa 25 % Umsatz mit höheren Selektivitäten als Glycerinsäure gebildet. Verglichen mit dem Au/BP-Katalysator weist der Au/AC-Katalysator eine über den gesamten Umsatzverlauf höhere Selektivität zu Glycerinsäure auf und eignet sich somit eher für die selektive Oxidation der primären Hydroxy-Gruppe von Glycerol.

5.2.2 Untersuchung des Einflusses der Katalysator-Präparationsmethode auf die katalytischen Eigenschaften

Die gewählte Route zur Präparation der Katalysatoren ist im Fall geträgerter Gold-Katalysatoren von großer Bedeutung, da erst hochdisperse Gold-Partikel katalytische Aktivität zeigen. Die vergleichende Untersuchung der Au/C-Katalysatoren in Abhängigkeit des Trägers hat gezeigt, dass bei Verwendung von Aktivkohle als Trägermaterial höhere Selektivitäten zu Dihydroxyaceton erhalten werden (Kapitel 5.2.1). Aus diesem Grund wurden Au/AC-Katalysatoren mit der Gold-Sol-Methode und durch Fällung nach Gallezot *et al.* [161] präpariert und hinsichtlich ihrer Selektivität zu DHA näher untersucht.

Bei der Gold-Sol-Methode wurde untersucht, ob die Wahl der Stabilisierungsreagenzien einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat, indem (i) THPC und (ii) Polyvinylalkohol (PVA) getestet wurden. Die Katalysatoren wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen in der Glycerol-Oxidation eingesetzt und in Abbildung 5.2.6 zum Vergleich der Aktivitäten gegenübergestellt. Daraus geht hervor, dass die Präparationsmethode entscheidend Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt. Wird Gold auf den Kohlenstoff-Träger nach der Methode von Gallezot *et al.* gefällt, so wird Glycerol nach 3 h Oxidationszeit zu ca. 12 % umgesetzt und selbst nach 8h Reaktion nur zu ca. 30 %. Wird der Katalysator dagegen mit der Gold-Sol-Methode präpariert, so wird eine deutlich höhere Aktivität in der Glycerol-Oxidation beobachtet.

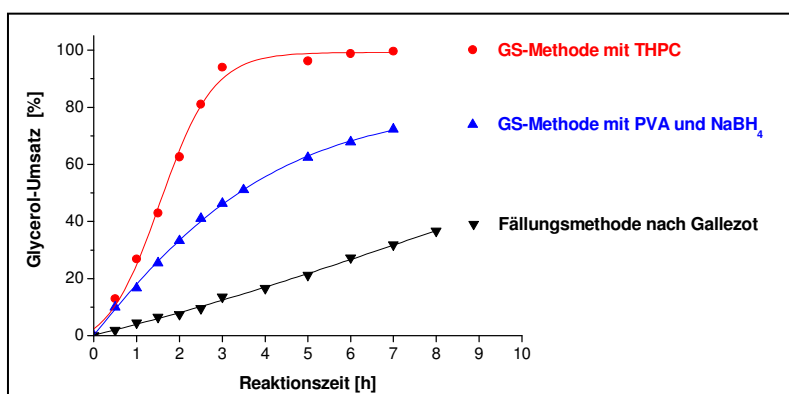


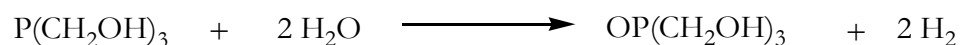
Abbildung 5.2.6: Umsatz-Zeit-Verlauf der Au-1/AC-NSXU-katalysierten Glycerol-Oxidation in Abhängigkeit der gewählten Katalysator-Präparationsmethode.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 1,8$ g, 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

Diese Untersuchung zeigte außerdem, dass der verwendete Stabilisator ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Bei der Verwendung von THPC wird die höchste Aktivität mit 90 % Umsatz nach 3 h Reaktion erreicht. Im Gegensatz hierzu wird nur knapp die Hälfte des Glycerols umgesetzt, wenn die kolloidale Gold-Lösung mit PVA stabilisiert wurde. Bei Verwendung von PVA wird Tetrachlorogoldsäure mit NaBH_4 reduziert. Dagegen wird kein zusätzliches Reduktionsmittel bei Einsatz von THPC benötigt. Dieses wirkt nämlich indirekt auch als Reduktionsmittel. Im ersten Schritt wird THPC partiell hydrolysiert und dabei entsteht Formaldehyd, welches als Reduktionsmittel wirkt [177]:



Das dabei gebildete Trimethoxyphosphin wird im alkalischen Medium durch Wasser unter Freisetzung von reduzierend wirkendem Wasserstoff zum entsprechenden Phosphanoxid oxidiert:



Es steht jedoch fest, dass THPC beide Funktionen in der Gold-Sol-Präparation übernimmt: Verhinderung der Agglomeration der Gold-Partikel und gleichzeitige Reduktion der Gold-Vorläuferverbindung reduziert. Warum die mit der Gold-Sol-Methode präparierten Katalysatoren viel aktiver sind als die durch Fällung präparierten, wird nun nachvollziehbar. Bei letzterer wird die Metallsalzlösung langsam zur Trägersuspension getropft und der Gold-Precursor durch Zugabe von Formaldehyd reduziert. Dabei werden keine Stabilisatoren eingesetzt, die eine Agglomeration der Gold-Partikel verhindern könnten. Ob sich dies in der mittlere Goldpartikel-Größe widerspiegelt, wurde mittels TEM überprüft. Abbildung 5.2.7 zeigt Aufnahmen der Katalysatoren, die mit den genannten drei verschiedenen Methoden präpariert wurden; die entsprechende Auswertung ist in Tabelle 5.2.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2.2: Mittlere Gold-Partikelgrößen der Au-1/AC-Katalysatoren.

Katalysator-Präparationsroute	Gold-Partikelgröße [nm]
Gold-Sol mit THPC	7 ± 2
Gold-Sol mit PVA	4 ± 2
Fällung nach Gallezot <i>et al.</i>	11 ± 5

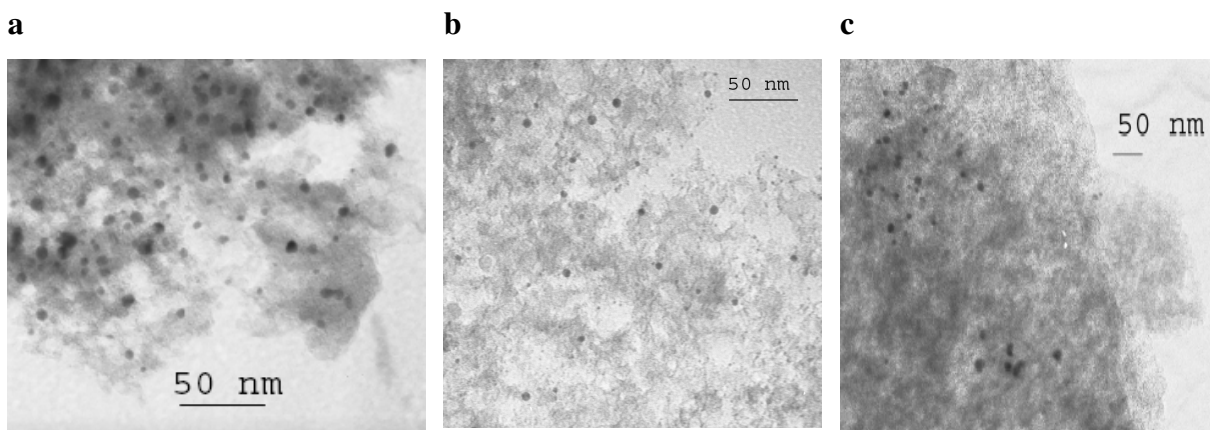


Abbildung 5.2.7: TEM-Aufnahmen der über verschiedene Routen präparierten Katalysatoren.

a: GS-Methode mit THPC; b: GS-Methode mit PVA; c: Fällung nach Gallezot *et al.*

Aus der elektronenmikroskopischen Untersuchung ergibt sich, dass die Katalysatoren, die mit Stabilisatoren präpariert wurden, die kleinsten Gold-Partikel aufweisen. Zudem gibt es Unterschiede innerhalb der mit der Gold-Sol-Methode präparierten Katalysatoren in Abhängigkeit des eingesetzten Stabilisators. Werden diese Ergebnisse mit der Aktivität der Katalysatoren korreliert, so bestätigt sich das Ergebnis, dass die goldkatalysierte Glycerol-Oxidation struktursensitiv ist. Wie die Partikelgröße das Selektivitätsverhalten beeinflusst, ist in den Abbildungen 5.2.8 und 5.2.9 dargestellt und mit den in Tabelle 5.2.3 angegebenen Ergebnissen verdeutlicht.

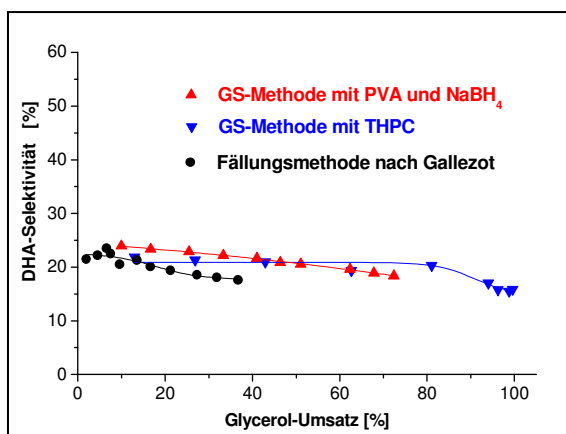


Abbildung 5.2.8: Selektivität zu Dihydroxyaceton als Funktion des Umsatzes der Au/AC-Katalysatoren in Abhängigkeit der Katalysator-Präparationsmethode.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

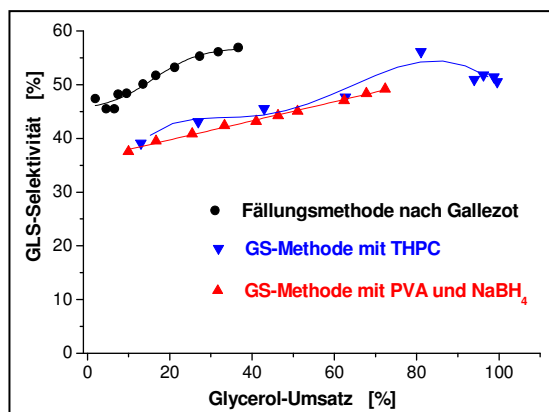


Abbildung 5.2.9: Selektivität zu Glycerinsäure als Funktion des Umsatzes der Au/AC-Katalysatoren in Abhängigkeit der Katalysator-Präparationsmethode.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), Glycerol/Au = 2460 [mol/mol], 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

Die Selektivitäten zu den Hauptprodukten Glycerinsäure (GLS) und Dihydroxyaceton (DHA) sind in Tabelle 5.2.3 bei 30 % Umsatz angegeben. Es fällt auf, dass die Selektivitäten zu DHA durch die verschiedenen Gold-Partikelgrößen nicht beeinflusst werden; sie betragen etwa 20 %. Ein merklicher Unterschied wurde bei den Selektivitäten zu Glycerinsäure beobachtet. So werden mit Katalysatoren, deren Partikeldurchmesser kleiner als 10 nm sind, etwa 10 Prozentpunkte geringere Selektivitäten zu Glycerinsäure erzielt als mit dem durch Fällung präparierten Katalysator.

Tabelle 5.2.3: Selektivitäten bei 30 % Umsatz (S_{30}) der Au/AC-Katalysatoren in Abhängigkeit der Katalysator-Präparationsmethode.

Katalysator	Präparationsmethode / Stabilisator	S_{30} GLS [%]	S_{30} DHA [%]
Au_1/NSXU-GS-PVA	Gold-Sol / PVA	42	22
Au_1/NSXU-GS-THPC	Gold-Sol / THPC	43	21
Au_1/NSXU-Gal.	Fällung ^{*)}	56	18

^{*)} Bei der Fällungsmethode wird kein Stabilisator verwendet

Der Einfluss des Stabilisators auf die Gold-Partikelgröße und daraus folgend auf die Aktivität des Katalysators konnte in einem weiteren Versuch bestätigt werden, bei dem die Konzentration des THPC in der Gold-Sol-Herstellung variiert wurde. Dazu wurde bei der

Präparation der Au-1/BP-GS-Katalysatoren statt den üblichen 5 ml der verdünnten THPC-Lösung nur die Hälfte des Volumens zugegeben. Diese Konzentrationsverringerung des Stabilisators in der Sol-Präparation wirkte sich drastisch auf die Aktivität des Katalysators aus. Mit dem so präparierten Katalysator wurde Glycerol nach 5 h Reaktionszeit nur zu 4 % umgesetzt. Erwartet wurde, dass die geringere Menge an THPC eine merkliche Erhöhung der Goldpartikel-Größe bewirkt. Dies konnte anhand der TEM-Untersuchung bestätigt werden (Abbildung 5.2.10). Die durchschnittliche Au-Partikelgröße für diesen Katalysator beträgt (13 ± 6) nm statt $(3,7 \pm 1,4)$. Dieser Befund bestätigt auch die Ergebnisse der im Batch-Reaktor durchgeführten Versuche mit Au-1/BP-GS-Katalysatoren, die mit verschiedenen THPC-Konzentrationen präpariert wurden (Kapitel 5.1.2.2).

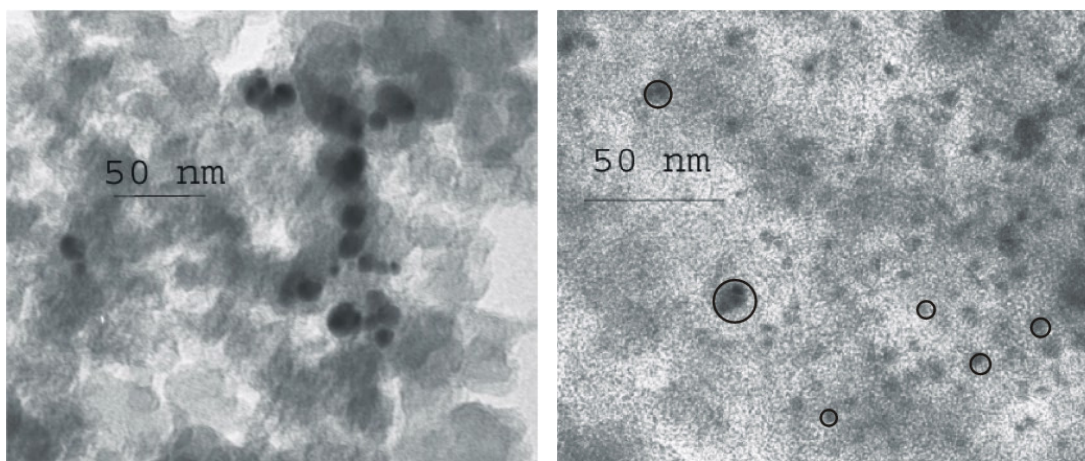


Abbildung 5.2.10: TEM-Aufnahmen des 1-Au/BP-GS-Katalysators.

links: Präparation mit 2,5 ml THPC ($d_{Au} = 13 \pm 6$ [nm]); rechts: Präparation mit 5 ml THPC ($d_{Au} = 3,7 \pm 1,4$ [nm]), Kreise = Bereiche in denen Au-Partikel zu finden sind.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Katalysator-Menge des aktivsten Katalysators auf den zeitlichen Glycerol-Umsatz auswirkt. Ziel dieses Versuchs war festzustellen, ob die hohe Aktivität auch mit kleineren Katalysator-Mengen erhalten bleibt. Wäre die Reaktion unter den gewählten experimentellen Bedingungen stofftransportlimitiert, so würde die Katalysator-Menge die Aktivität nicht beeinflussen. Mit dem Au-1/AC-NSX1G-GS Katalysator wird Glycerol bereits nach 3 h Reaktionszeit zu 90 % umgesetzt (Abbildung 5.2.6). Dabei wurden Glycerol und Gold mit einem molaren Verhältnis von 2460 mol/mol, was 1,8 g Katalysator entspricht, eingesetzt. Zum Vergleich wurde das molare Verhältnis Glycerol/Au auf 20000 erhöht, was bei gleich bleibender Glycerol-Konzentration einer Katalysator-Menge von 0,227 g entspricht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2.11-5.2.14

dargestellt. Aus dem Vergleich der Aktivitäten ergibt sich, dass eine um das achtfache kleinere Katalysator-Konzentration sich kaum auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt (Abbildung 5.2.11). Die zeitlichen Verläufe der Umsätze sind nahezu parallel zueinander und die Aktivität mit der kleineren Katalysator-Menge ist nur geringfügig kleiner als mit der achtfachen Katalysator-Konzentration. Betrachtet man den Einfluss auf die Selektivität, so unterscheiden sich diese zwei Experimente nicht stark voneinander (Abbildung 5.2.12). Zur besseren Darstellung sind die zeitlichen Verläufe der Produkte ebenfalls aufgeführt (Abbildung 5.2.13 und 5.2.14). Nur die Selektivität zu Dihydroxyaceton zeigt eine geringfügige Abhängigkeit von der Katalysator-Masse. Sie beträgt bei einem molaren Verhältnis Glycerol zu Gold von 20000 etwa 27 %, was einer Konzentration von 26 mg/ml entspricht. Bei einem Verhältnis von 2460 dagegen, wird eine maximale Selektivität von 22 % erreicht und entspricht 17 mg/ml DHA.

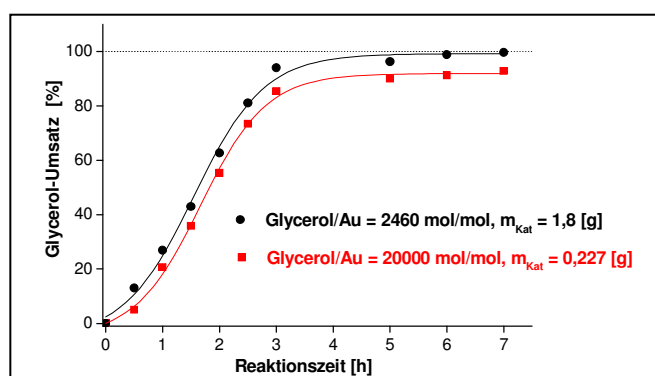


Abbildung 5.2.11: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem 1_Au/AC-NSXU-GS-Katalysator in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

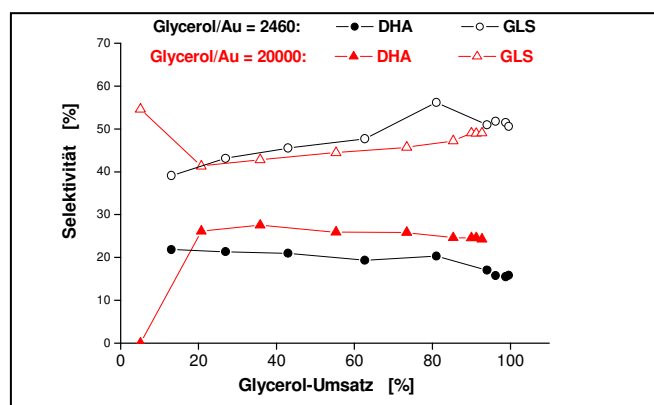


Abbildung 5.2.12: Selektivität des 1_Au/AC-NSXU-GS-Katalysators als Funktion des Umsatzes in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

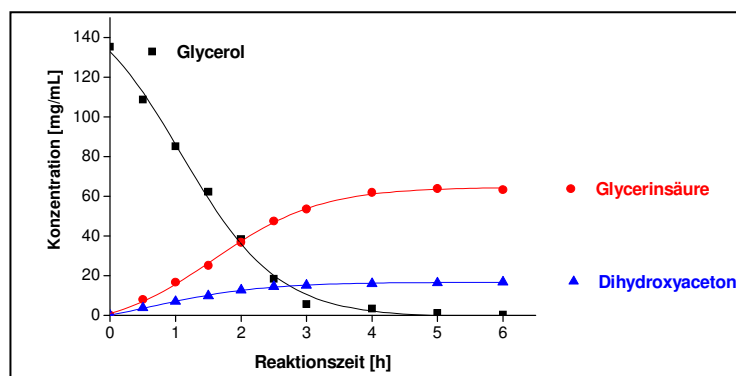


Abbildung 5.2.13: Zeitliche Verläufe der Konzentrationen bei der Glycerol-Oxidation mit 1_Au/AC-NSXU-GS mit Glycerol/Au = 2460 mol/mol (entspricht 1,8 g Katalysator).

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

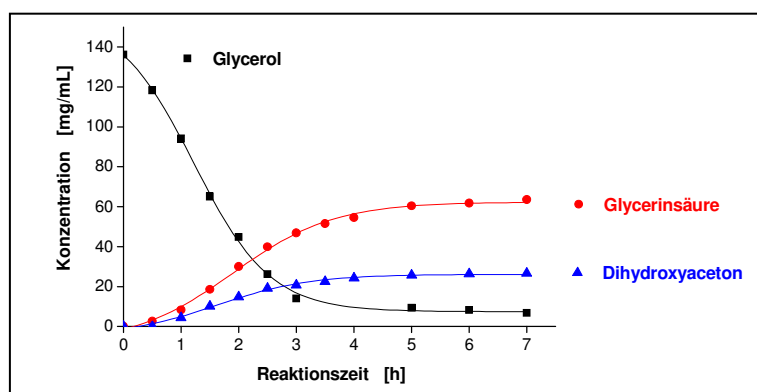


Abbildung 5.2.14: Zeitliche Verläufe der Konzentrationen bei der Glycerol-Oxidation mit 1_Au/AC-NSXU-GS mit Glycerol/Au = 20000 mol/mol (entspricht 0,227 g Katalysator).

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500.

Die bisherigen Untersuchungen der Katalysator-Eigenschaften zeigen, dass es über die Wahl des Trägermaterials bzw. der Katalysator-Präparationsmethode möglich ist, einen Einfluss insbesondere auf die Katalysator-Aktivität auszuüben. Aus bisherigen Untersuchungen war bekannt, dass die goldkatalysierte Glycerol-Oxidation struktursensitiv ist. Von einer struktursensitiven Reaktion spricht man aber nicht nur, wenn die Größe, sondern auch die Morphologie der Edelmetall-Partikel Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften ausübt. Hierbei spielt die Partikelgröße eine bedeutende Rolle, aber auch SMSI- oder elektronische Effekte können das Selektivitätsmuster eines Katalysators stark beeinflussen. Zum Beispiel konnten Claus *et al.* die Selektivität zum Allylalkohol bei der goldkatalysierten Acrolein-Hydrierung stark erhöhen, indem der Katalysator mit Indium dotiert wurde, welches selektiv die Flächen der Gold-Partikel besetzte, die aktiven Ecken und Kanten zur C=O-Hydrierung jedoch frei ließ [77]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher der Fragestellung für

die katalysierte Glycerol-Oxidation nachgegangen, ob es durch Zweitmetall-Zugabe gelingt, die Katalysator-Selektivität zu beeinflussen.

5.2.3 Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften durch Zweitmetall-Zusatz

5.2.3.1 Das System Platin-Bismut

Ausgehend von den klassischen monometallischen Palladium- und Platin-Katalysatoren, haben sich in erster Linie die Gruppen um Gallezot *et al.* [107, 108, 161] und Kimura *et al.* [158-159] mit dem Einfluss der Modifizierung durch Zweitmetall-Dotierung auf den Reaktionsverlauf der Glycerol-Oxidation beschäftigt. Es ist ihnen gelungen, durch Zugabe von Bismut die Selektivitäten von geträgerten Platin-Katalysatoren zur Oxidation der sekundären Alkohol-Gruppe zu erhöhen. Kimura *et al.* konnten mit einem Pt₅/Bi₁/C-Katalysator 80 % Selektivität zu Dihydroxyaceton bei 25 % Umsatz erreichen. Gallezot *et al.* berichteten über eine Selektivität von 50 % bei höheren Umsätzen (60 %) bei Einsatz eines Pt₈/Bi₁/C-Katalysators. Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde der Ruß Black Pearls (BP) zur Herstellung bimetallischer Katalysatoren ausgewählt, da dessen Eigenschaften mit den Kohlenstoff-Trägern aus der Literatur vergleichbar sind. Die entsprechenden Katalysatoren werden im Folgenden als Pt₅/Bi₁/BP-Kim und Pt₈/Bi₁/BP-Gal bezeichnet.

Der Katalysator Pt₅/Bi₁/BP-Kim, präpariert und getestet nach Kimura *et al.*, wurde in der Glycerol-Oxidation sowohl mit und als auch ohne Base eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.2.15 und 5.2.16 dargestellt. Es zeigte sich, dass erst in Anwesenheit von Base Glycerol merklich umgesetzt wird. Wird die Glycerol-Oxidation in Abwesenheit der Base durchgeführt, so sinkt der pH-Wert während der Reaktion bis auf 2 und Glycerol wird zu ca. 20 % umgesetzt gegenüber 99 % in der gleichen Reaktionszeit von 4 h in Anwesenheit von NaOH. Die Selektivitäten zu Dihydroxyaceton unterscheiden sich – bei stark unterschiedlichen Umsätzen – ebenfalls stark, je nachdem ob der Versuch mit oder ohne Base durchgeführt wird (Abbildung 5.2.16), auch wenn in beiden Fällen die Ausbeute insgesamt niedrig blieb: 52 % Selektivität zu DHA bei 21 % Umsatz ohne Zusatz von NaOH gegenüber 2 % bei 99 % Umsatz mit Zusatz von NaOH.

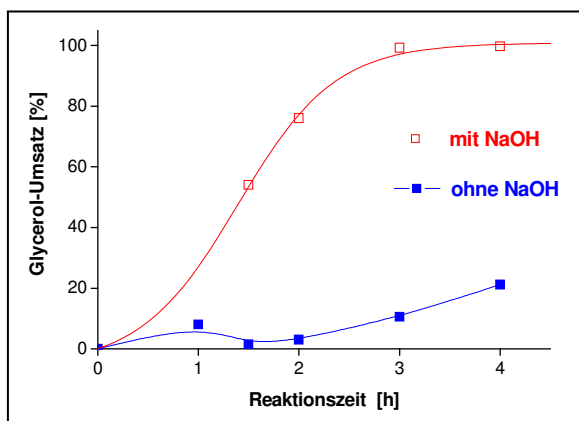


Abbildung 5.2.15: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem 5_Pt/1_Bi/BP-Kim-Katalysator bei Reaktionsführung mit und ohne Base.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 50 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol], m_{Kat} = 760 mg.

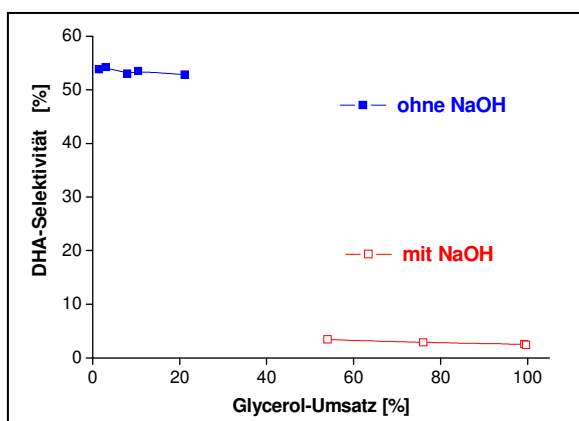


Abbildung 5.2.16: Selektivität zu DHA des Pt_5/Bi_1/BP-Kim-Katalysators als Funktion des Umsatzes bei Reaktionsführung mit und ohne Base.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 50 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol], m_{Kat} = 760 mg.

Der Einfluss des pH-Wertes wurde ebenfalls bei den Versuchen mit dem Pt_8/Bi_1/BP-Gal-Katalysator betrachtet, indem Experimente bei konstantem pH-Wert (4, 7 und 11) und ohne Base durchgeführt wurden (Abbildung 5.2.17 und 5.2.18).

Auch mit diesem Katalysator wurde die höchste Ausbeute an Dihydroxyaceton bei der Durchführung ohne pH-Kontrolle erzielt (Abbildung 5.2.17-A). Sie beträgt 16 % (S = 63 %, U = 25 %). Im Laufe der Reaktion sank der pH-Wert von 6 auf 2,2. Wurden Reaktionen dagegen in saurem Milieu (pH-Wert 4, Abbildung 5.2.17-B) durchgeführt, war die Selektivität zu DHA anfänglich ebenfalls hoch, sank aber mit fortschreitender Reaktion stärker ab (S = 63 % bei U = 10 %; S = 48 % bei U = 30 %) zugunsten von Glycerinsäure und Tartronsäure. Bei Durchführung des Experimentes im basischen (pH-Wert = 11, Abbildung

5.2.17-D und Abbildung 5.2.18) konnte bestätigt werden, dass unter diesen Bedingungen die höchsten Aktivitäten erzielt werden. Nach 4 h wird Glycerol beinahe vollständig umgesetzt mit einer Selektivität zu Glycerinsäure von 58 % (Abbildung 5.2.17-D). DHA spielt bei diesem Versuch nur eine untergeordnete Rolle im Produktspektrum (Abbildung 5.2.17-D).

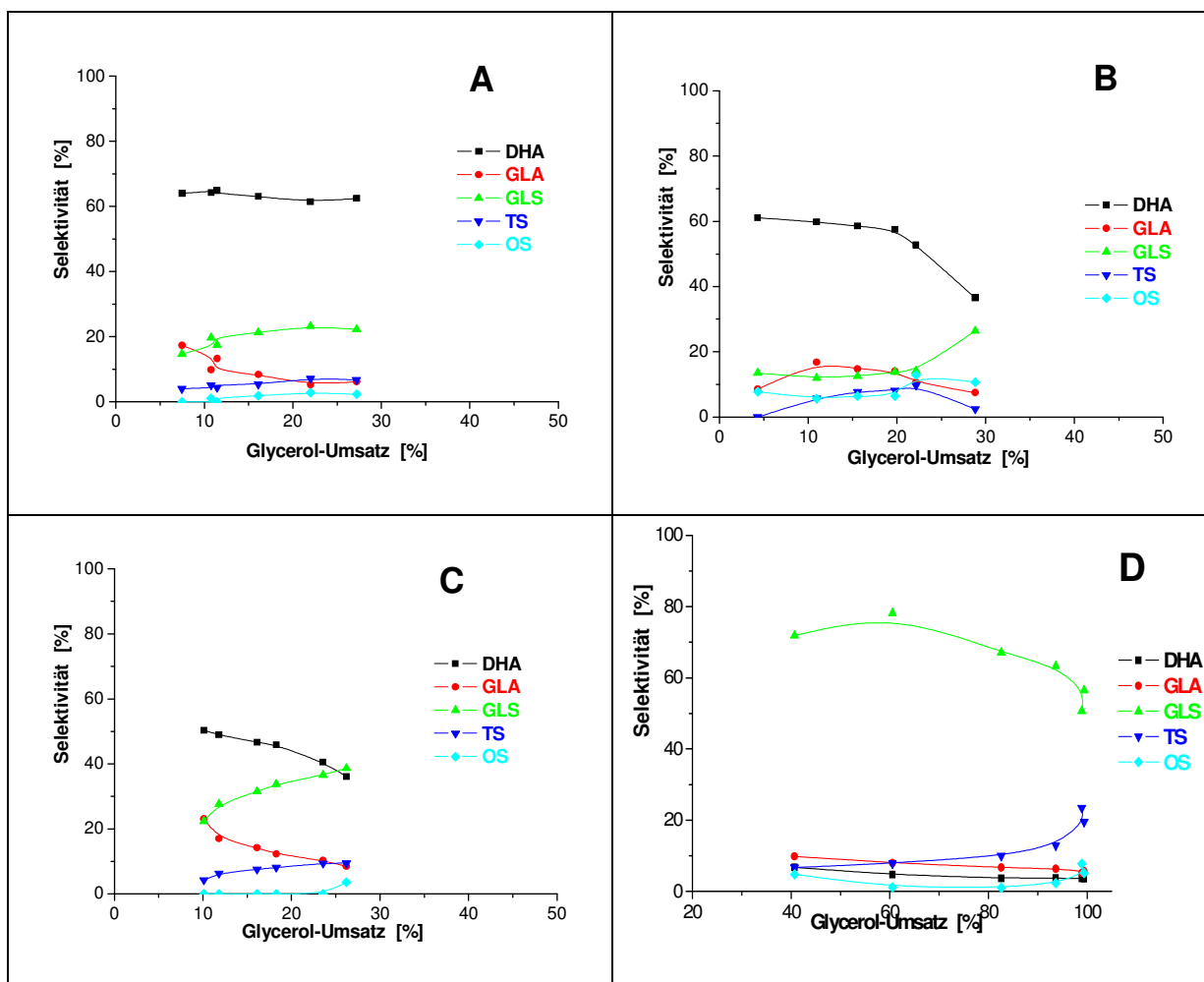


Abbildung 5.2.17: Selektivitäten zu den Glycerol-Oxidationsprodukten Dihydroxyaceton (DHA), Glyceraldehyd (GLA), Glycerinsäure (GLS), Tartronsäure (TS) und Oxalsäure (OS) als Funktion des Umsatzes mit dem Pt₈/Bi₃/BP-Gal-Katalysator bei Reaktionsdurchführung A: ohne Base, B: bei pH-Wert = 4, C: pH-Wert = 7 und D: pH-Wert = 11.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol], m_{Kat} = 650 mg.

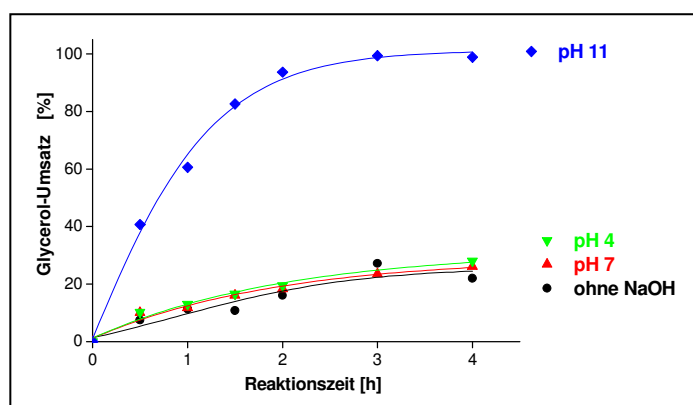


Abbildung 5.2.18: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Pt₈/Bi₃/BP-Gal-Katalysator bei Reaktionsdurchführung mit verschiedenen pH-Werten.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol], m_{Kat} = 650 mg.

Aus den ersten Versuchen kann somit zusammengefasst werden, dass im basischen Medium die höchsten Aktivitäten und Ausbeuten zu Glycerinsäure erzielt werden, während im sauren pH-Bereich die höchsten Selektivitäten zu Dihydroxyaceton und eine geringere Aktivität erreicht werden. Um der Frage nachzugehen, ob bei hohen DHA-Selektivitäten die Umsätze erhöht werden können, wurden Versuche im neutralen pH-Bereich durchgeführt (Abbildung 5.2.17-C). Wie in Abbildung 5.2.18 gezeigt, bleiben jedoch auch bei pH-Wert 7 die Umsätze niedrig, diese sind vergleichbar mit den Umsätzen die bei einem pH-Wert von 4 erzielt werden (Vgl. Abbildung 5.2.18 und Abbildung 5.2.17 B und C).

Zusammengefasst ergibt sich aus der Untersuchung mit bimetalischen Pt/Bi-Katalysatoren unter Verwendung des Trägers Black Pearls (Ruß) und Präparation der Katalysatoren nach Gallezot *et al.* und Kimura *et al.*, dass unabhängig von der Präparationsmethode und des Metallgehalts des Katalysators die Aktivität in der Glycerol-Oxidation im basischem Milieu am größten ist. In diesem Fall wird Glycerinsäure als Hauptprodukt gebildet (Abbildung 5.2.17-D). Wird die Reaktion dagegen im sauren Medium durchgeführt, so sinkt einerseits die Katalysator-Aktivität drastisch und andererseits wird nicht mehr die Oxidation der primären Alkoholfunktion begünstigt, sondern die Bildung von Dihydroxyaceton (Abbildung 5.2.17-B). Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Deprotonierung der Alkoholgruppe eine entscheidende Rolle im Mechanismus der heterogen katalysierten Glycerol-Oxidation spielt. Mit steigender Basizität wird die Deprotonierung einer der Alkoholgruppen des Glycerols begünstigt; damit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und Glycerinsäure wird als Hauptprodukt gewonnen.

Besteht also das Ziel darin, die Selektivität zu Dihydroxyaceton zu maximieren, so muss die Parallelreaktion zu Glycerinsäure unterdrückt werden. Die weiteren Versuche sollen demnach möglichst im sauren pH-Bereich durchgeführt werden. Die für die Optimierung des pH-Wertes hinsichtlich der DHA-Selektivität durchgeführten Experimente basieren auf der Versuchsdurchführung von Gallezot *et al.* (Glycerol-Anfangskonzentration von 1 mol/l). Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung der Glycerol-Oxidation und deren Modellierung (Kapitel 5.1.3) hat sich herausgestellt, dass die Glycerol-Anfangskonzentration eine wichtigere Rolle für die Bildungsrate von Dihydroxyaceton als für Glycerinsäure spielt. Die berechnete Teilreaktionsordnung bezüglich Glycerol in der Bildungsgeschwindigkeit von DHA beträgt 1,2 gegenüber 0,4 in der von Glycerinsäure. Es stellt sich nun die Frage, ob die Ausbeute an DHA erhöht werden kann, indem eine konzentriertere Glycerol-Lösung eingesetzt wird. Zu diesem Zweck wurden Oxidationsexperimente mit Glycerol-Anfangskonzentrationen von 1, 1,5 und 3 mol/l durchgeführt (Abbildung 5.2.19 und 5.2.20). Tatsächlich erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Glycerol-Anfangskonzentration (Abbildung 5.2.19) und zwar bei weitgehend gleichbleibender DHA-Selektivität (Abbildung 5.2.20), so dass insgesamt die Ausbeute an DHA erhöht werden konnte. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen nun auf Gold/Träger-Katalysatoren angewendet werden.

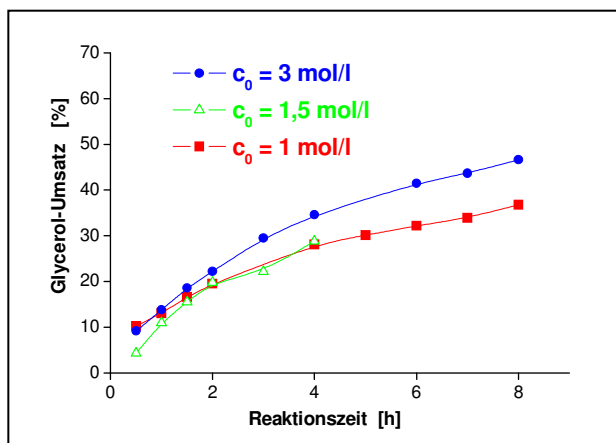


Abbildung 5.2.19: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Pt_8/Bi_3/BP-Gal-Katalysator in Abhängigkeit der Glycerol-Anfangskonzentration.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung, 300 ml/min O_2 (Normaldruck), pH-Wert = 4, $T = 60^\circ C$, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol].

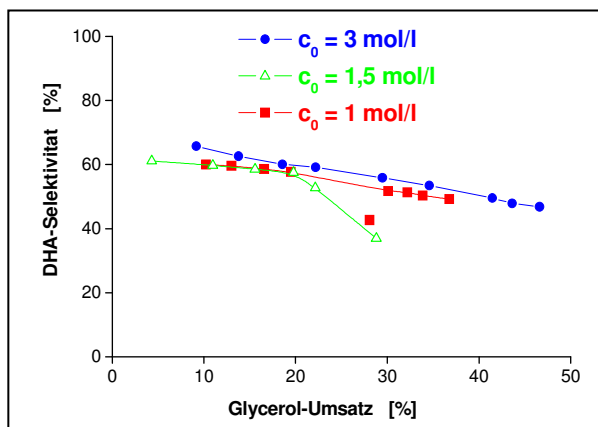


Abbildung 5.2.20: Selektivität zu DHA des Pt₈/Bi₃/BP-Gal-Katalysators als Funktion des Umsatzes in Abhängigkeit der Glycerol-Anfangskonzentration.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung, 300 ml/min O₂ (Normaldruck), pH-Wert = 4, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol].

5.2.3.2 Das System Gold-Bismut

Kimura *et al.* und Gallezot *et al.* konnten zeigen, dass durch Zugabe von Bismut zu einem Pt/C-Katalysator die Selektivität zu Dihydroxyaceton erhöht werden kann [161, 170]. Dieser Einfluss konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Nun sollte untersucht werden, ob die Selektivitäten zu DHA der hoch aktiven Gold-Träger-Katalysatoren durch Zugabe von Bismut erhöht werden können. Zu diesem Zweck wurden bimetallische Katalysatoren nach Gallezot *et al.* präpariert, wobei das molare Verhältnis von Gold zu Bismut 0,37 betrug, was einem Massenanteil an Gold von 8 % und an Bismut von 3 % entsprach. Als Referenz sollen zwei monometallische 8 Ma.%ige Gold-Katalysatoren dienen, die jeweils auf Aktivkohle (NSXU) und Ruß (Black Pearls) präpariert wurden.

Die Ergebnisse, die mit den bimetallischen Katalysatoren auf Black Pearls (BP) erzielt wurden, sind in Abbildung 5.2.21 aufgeführt. Daraus geht zunächst hervor, dass die Einführung von Bismut die Aktivität des entsprechenden monometallischen Katalysators deutlich steigert (Abbildung 5.2.21-A). Nach 5 h Reaktionszeit wird der Umsatz von 30 % im Fall des monometallischen auf ca. 70 % mit dem bimetallischen Gold-Katalysator erhöht. Auf den Einfluss der Aktivität bezogen zeigt die Zugabe von Bismut zu den monometallischen Gold-Katalysatoren tatsächlich einen Promotor-Effekt. Die Selektivität zu Dihydroxyaceton wird dagegen durch den Zusatz von Bismut nicht beeinflusst (Abbildung 5.2.24). Sie beträgt für beide Katalysatoren anfangs etwa 35 % und sinkt während der Reaktion umsatzabhängig auf 20 % ab.

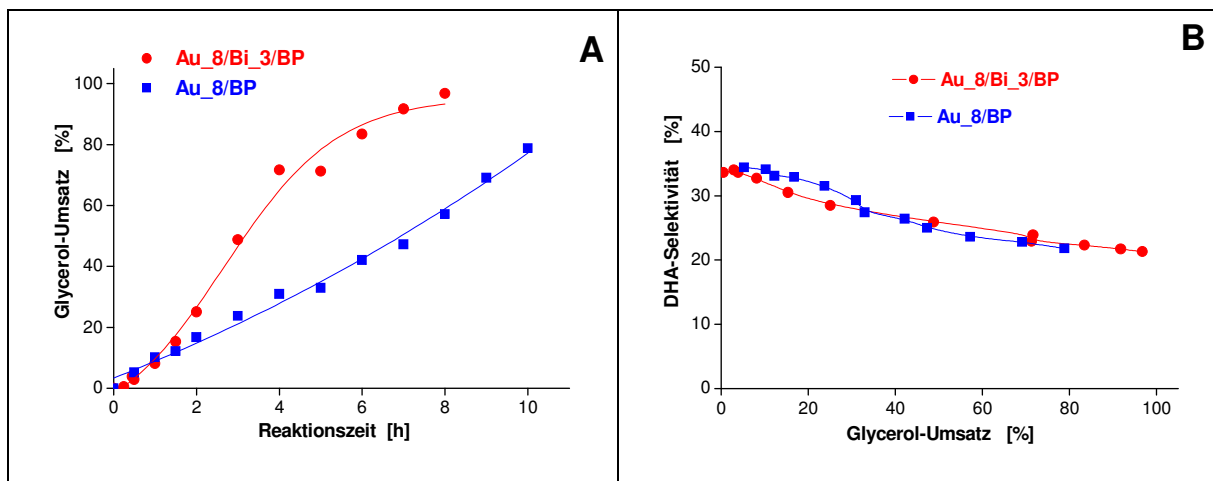


Abbildung 5.2.21: Glycerol-Oxidation mit den Au_8/BP- und Au_8/Bi-3/BP-Katalysatoren. A: Zeitlicher Glycerol-Umsatz, B: Selektivität zu Dihydroxyaceton (DHA) als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung, 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol].

Somit bewirkte die Einführung von Bismut eine Aktivitätserhöhung ohne, dass das Selektivitätsverhalten zu Dihydroxyaceton der monometallischen Katalysatoren positiv beeinflusst wird. Um auszuschließen, dass dieser Effekt nicht auf den verwendeten Träger beschränkt ist, wurden auch aktivkohlegeträgerte Gold-Katalysatoren mit Bismut dotiert und in der Glycerol-Oxidation unter den gleichen experimentellen Bedingungen getestet (Abbildung 5.2.22). Auch dieser Katalysator zeigt eine hohe Aktivität, jedoch erst nach einer Aktivierungszeit von etwa 4 h, erst danach wurde der Umsatzanstieg erst deutlich (Abbildung 5.2.22-A). Anders als mit dem auf Ruß geträgerten bimetalischen Katalysator wurde hier die Selektivität zu Dihydroxyaceton bei höheren Umsätzen geringfügig verbessert (Abbildung 5.2.22-B).

Vergleicht man die Selektivitäten beider Katalysatoren (Abbildung 5.2.22-B) so fällt auf, dass die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit dem promotierten Gold-Katalysator nicht nur leicht erhöht, sondern auch über die Reaktionszeit, nach einer anfänglichen Abnahme, konstant bleibt. Im Gegensatz dazu nimmt die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit dem entsprechenden monometallischen Katalysator mit dem Umsatz (bis 80 %) ab.

Die ersten Untersuchungen des Promotor-Einflusses zeigen somit, dass die hohe Aktivität der monometallischen Katalysatoren durch geeignete Wahl des Zweitmetalls und der Katalysator-Präparationsmethode erhöht werden kann. Ein wichtiges Ergebnis ist dabei, dass die Selektivität zu DHA des promotierten Katalysators ab einem Umsatz von ca. 20 % bis 80 % nicht mehr abnimmt und bei ca. 25 % konstant bleibt.

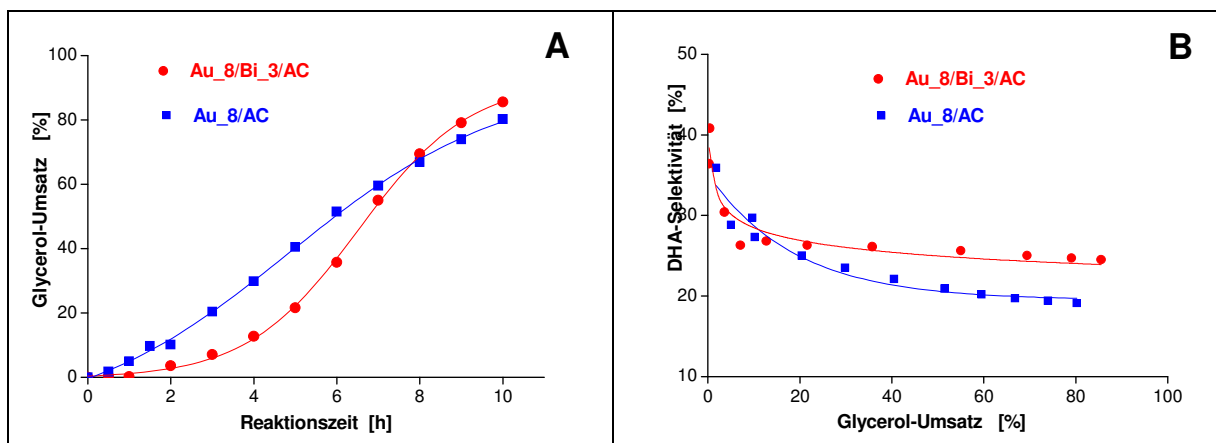


Abbildung 5.2.22: Glycerol-Oxidation mit den Au_8/AC- und Au_8/Bi-8/AC-Katalysatoren. A: Zeitlicher Glycerol-Umsatz, B: Selektivität zu Dihydroxyaceton (DHA) als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung, 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 850 [mol/mol].

Der Effekt auf die Aktivität der Bismut-Zugabe als Zweitmetall zu den auf ruß- bzw. aktivkohlegeträgerten Gold-Partikeln ist deutlich erkennbar. Dagegen wird die Selektivität zu Dihydroxyaceton durch die Einführung von Bismut nicht (Au_Bi/Ruß) bzw. kaum (Au_Bi/AC) beeinflusst. Ziel der Untersuchung des Promotor-Einflusses ist es jedoch, nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, sondern auch die Produktverteilung in Richtung DHA gezielt ändern zu können. Um eine merkliche Erhöhung der Selektivität zu Dihydroxyaceton erzielen zu können, wurden weitere Systeme untersucht.

5.2.3.3 Das System Gold-Platin

Zur Untersuchung des Einflusses von Platin als Promotor auf die kohlenstoffgeträgerten Gold-Partikel wurden 1 Ma.%ige Gold-Katalysatoren mit 0,5 Ma.% Platin auf Ruß (BP) und Aktivkohle (NSXU) nach der Gold-Sol-Methode präpariert, indem aus den Vorläuferverbindungen beider Metalle das bimetallische Gold-Platin-Sol gebildet wurde (siehe Abschnitt 4.1.1). Als Referenz dienten jeweils die entsprechenden monometallischen Gold- (Au_1/C) und Platin-Katalysatoren (Pt_0,5/C). Die erzielten Aktivitäten sind in den Abbildungen 5.2.23 und 5.2.24 dargestellt. Zunächst bestätigte sich das Ergebnis, dass Platin-Katalysatoren weniger aktiv in der Glycerol-Oxidation als Gold-Katalysatoren sind und zwar unabhängig vom verwendeten Kohlenstoff-Träger (vgl. Abbildung 5.2.23 A und 5.2.24 A). Mit dem Pt/Ruß-Katalysator wird nach 4 h Oxidation kaum Glycerol umgesetzt (ca. 5 %).

Diese Aktivität lässt sich auf 35 % erhöhen, wenn Platin auf Aktivkohle (NSXU) immobilisiert wird. Dabei soll angemerkt werden, dass die hier verglichenen monometallischen Katalysatoren unterschiedliche Metallgehalte aufweisen, da sie als Referenz für die bimetallicen Au₁/Pt_{0,5}/C-Katalysatoren dienen sollen.

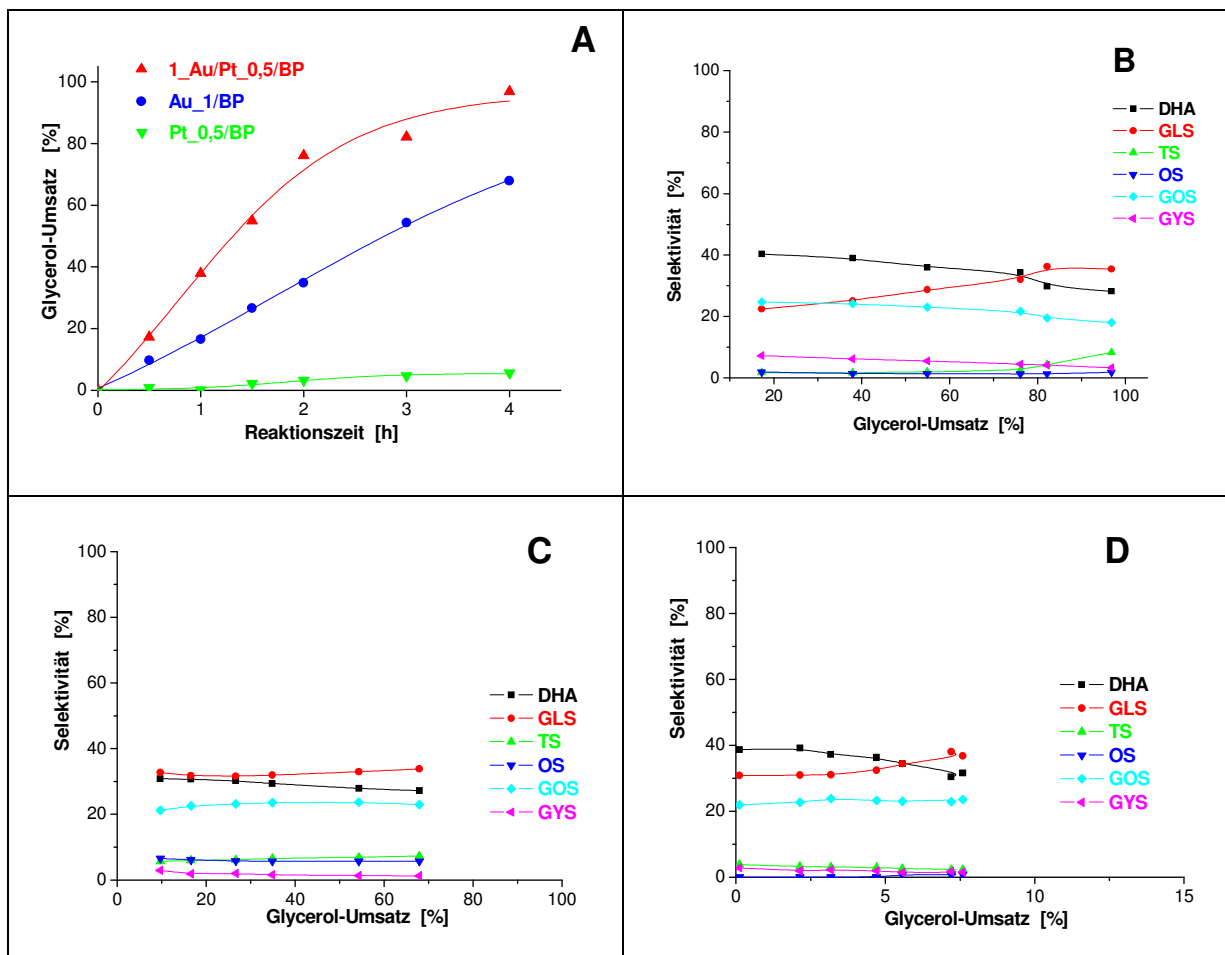


Abbildung 5.2.23: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz in Abhängigkeit des eingesetzten Metall/BP-Katalysators. (B, C, D): Selektivitäten zu den Glycerol-Oxidationsprodukten Dihydroxyaceton (DHA), Glycerinsäure (GLS), Tartronsäure (TS), Oxalsäure (OS), Glycolsäure (GOS) und Glyoxylsäure (GYS) als Funktion des Umsatzes mit dem (B) Au₁/Pt_{0,5}/BP-, (C) Au₁/BP- und (D) Pt_{0,5}/BP-Katalysator.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol], m_{Kat} = 1,8 g.

Ferner ergibt sich aus dieser Untersuchung, dass die Einführung von Platin als Zweitmetall eine erhebliche Aktivitätssteigerung bewirkt. Wird Platin zum Au/BP-Katalysator zugesetzt, so wird nach 2 h Reaktionszeit doppelt so viel Glycerol als mit dem monometallischen Gold-Katalysators umgesetzt (Abbildung 5.2.23 A). Obwohl die auf aktivkohlegeträgerten monometallischen Gold-Partikel bereits hohe Aktivitäten zeigen, wurde durch den Zusatz von

Platin die Reaktionsgeschwindigkeit nochmals erhöht (Abbildung 5.2.24 A). Innerhalb einer Stunde wurde, im Vergleich zu dem monometallischen Au/AC-Katalysator, mit dem platinpromotierten Katalysator der Umsatz verdoppelt.

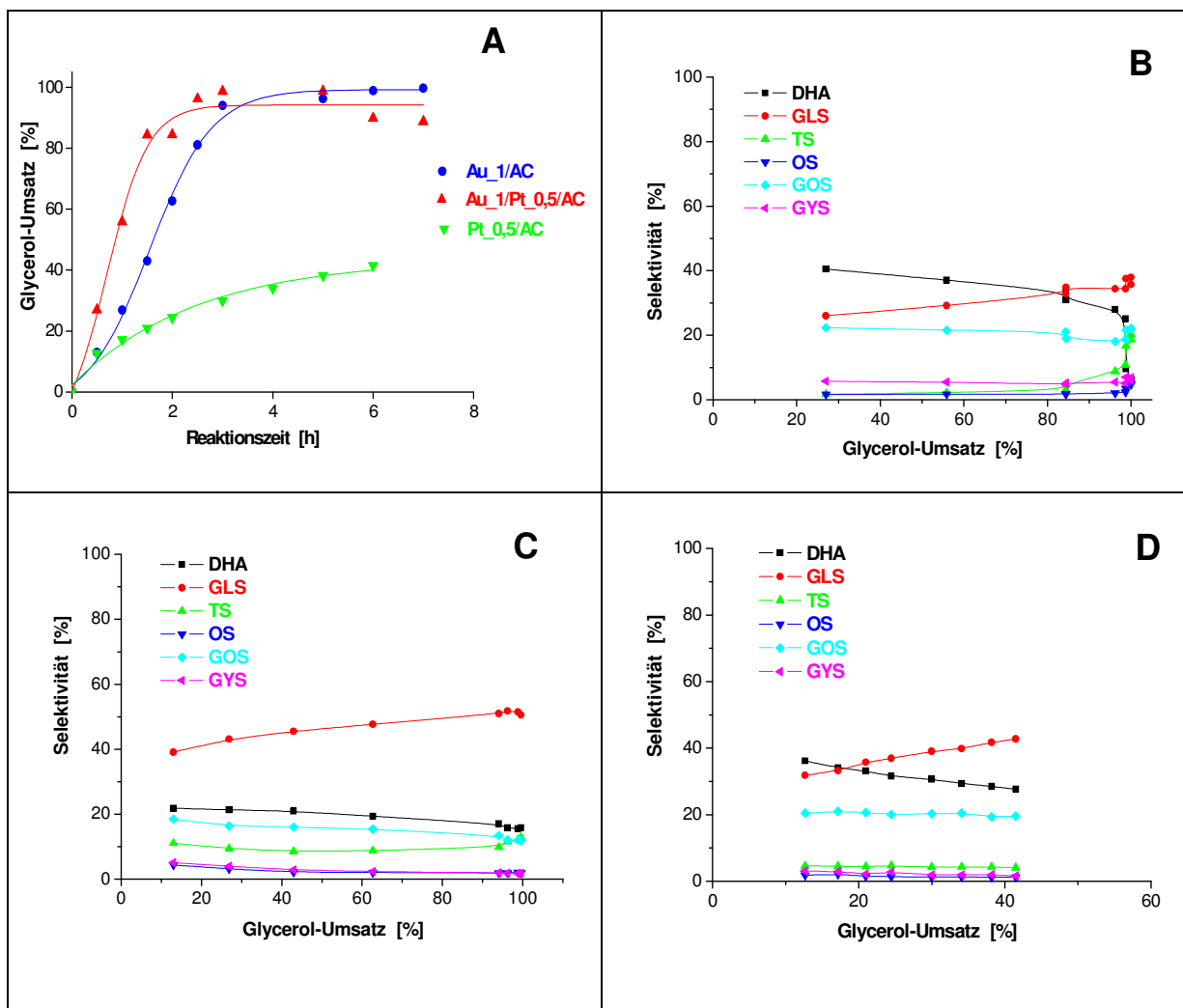


Abbildung 5.2.24: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz in Abhängigkeit des eingesetzten Metall/AC-Katalysators. (B, C, D): Selektivitäten zu den Glycerol-Oxidationsprodukten Dihydroxyaceton (DHA), Glycerinsäure (GLS), Tartronsäure (TS), Oxalsäure (OS), Glycolsäure (GOS) und Glyoxylsäure (GYS) als Funktion des Umsatzes mit dem (B) Au₁/Pt_{0,5}/AC-, (C) Au₁/AC- und (D) Pt_{0,5}/AC-Katalysator.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol], m_{Kat} = 1,8 g.

Abbildungen 5.2.23 und 5.2.24 zeigen jeweils in B, C und D, wie sich der Zusatz von Platin zu den Gold-Katalysatoren auf die Selektivität der Glycerol-Oxidationsprodukte auswirkt. Es wird daraus ersichtlich, dass unabhängig vom eingesetzten Kohlenstoff-Träger die bimetalischen Au-Pt-Katalysatoren eine erhöhte Selektivität zu Dihydroxyaceton aufweisen

(vgl. in Abbildung 5.2.23 und 5.2.24 **B** mit **C** und **D**). Dieser Effekt war vor allem bei den Katalysatoren ausgeprägt, die auf Aktivkohle geträgert wurden (Abbildung 5.2.24). Die Selektivität zu DHA wurde mit dem bimetalischen Katalysator bei 40 % Umsatz fast verdoppelt und lag bei 40 % gegenüber ca. 22 % für den monometallischen Gold-Katalysator. Allerdings blieben die Selektivitäten zu DHA der monometallischen Gold-Katalysatoren im Zeitraum der Reaktion annähernd konstant, während die Selektivitäten zu DHA der bi- und monometallischen Platin-Katalysatoren abnahmen. Dafür wurde verstärkt Glycerinsäure und Tartronsäure gebildet (Abbildung 5.2.23 und 5.2.24 jeweils **C** und **D**).

Diese Untersuchungen am System Au-Pt/C zeigen, dass durch die Zugabe von Platin u.a. die Aktivität erhöht wird. Diese Versuche wurden jedoch mit hohen Katalysatormengen ($m_{\text{Kat}} = 1,8 \text{ g}$, entspricht einem molaren Verhältnis Glycerol/Au von 2460) durchgeführt. In weiteren Experimenten mit dem Au₁/Pt_{0,5}/AC-NSXU-GS-Katalysator sollte überprüft werden, ob die hohen Aktivitäten bei kleineren Katalysator-Mengen erhalten bleiben. In Abbildung 5.2.25 sind die entsprechenden Ergebnisse gezeigt. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wird demnach tatsächlich bei einem molaren Verhältnis Glycerol/Au von 2460 erzielt (Abbildung 5.2.25, **A**). Wird die Katalysatormenge jedoch stark reduziert, von 1800 auf 227 mg, so sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, aber nicht so drastisch wie es im kinetischen Regime zu erwarten wäre. Bei einer Reduzierung der Katalysatormenge auf ein Achtel werden trotzdem Umsätze bis ca. 90 % erzielt. Die Umsätze mit dem Verhältnis Glycerol/Au von 10000 bzw. 20000 unterscheiden sich dagegen kaum voneinander.

Diese Versuchsreihe liefert jedoch das wichtige Ergebnis, dass die Selektivität zu Dihydroxyaceton vom Umsatz nicht abhängig ist (Abbildung 5.2.25 in **B**, **C** und **D**). Diese bleibt unabhängig von der eingesetzten Katalysatormenge und damit auch von der Reaktionsgeschwindigkeit annähernd konstant (Abbildung 5.2.25). Die platinpromotierten Gold-Katalysatoren weisen demnach unabhängig vom verwendeten Kohlenstoff-Träger und auch bei sehr niedrigen Katalysatormengen hohe Aktivitäten und höhere Selektivitäten zu Dihydroxyaceton auf als die entsprechenden monometallischen Gold- bzw. Platin-Katalysatoren.

Es stellte sich nun die Frage, in wiefern dieser Promotor-Effekt vom Platingehalt abhängig ist. Dazu wurden Gold-Katalysatoren mit Platin-Anteilen (x_{Pt} , Gl. 5.2.1) im Bereich von 0 (reiner Gold-Katalysator) bis 1 (reiner Platin-Katalysator) mit der Gold-Sol-Methode auf der Aktivkohle NSXU präpariert (Tabelle 5.2.4).

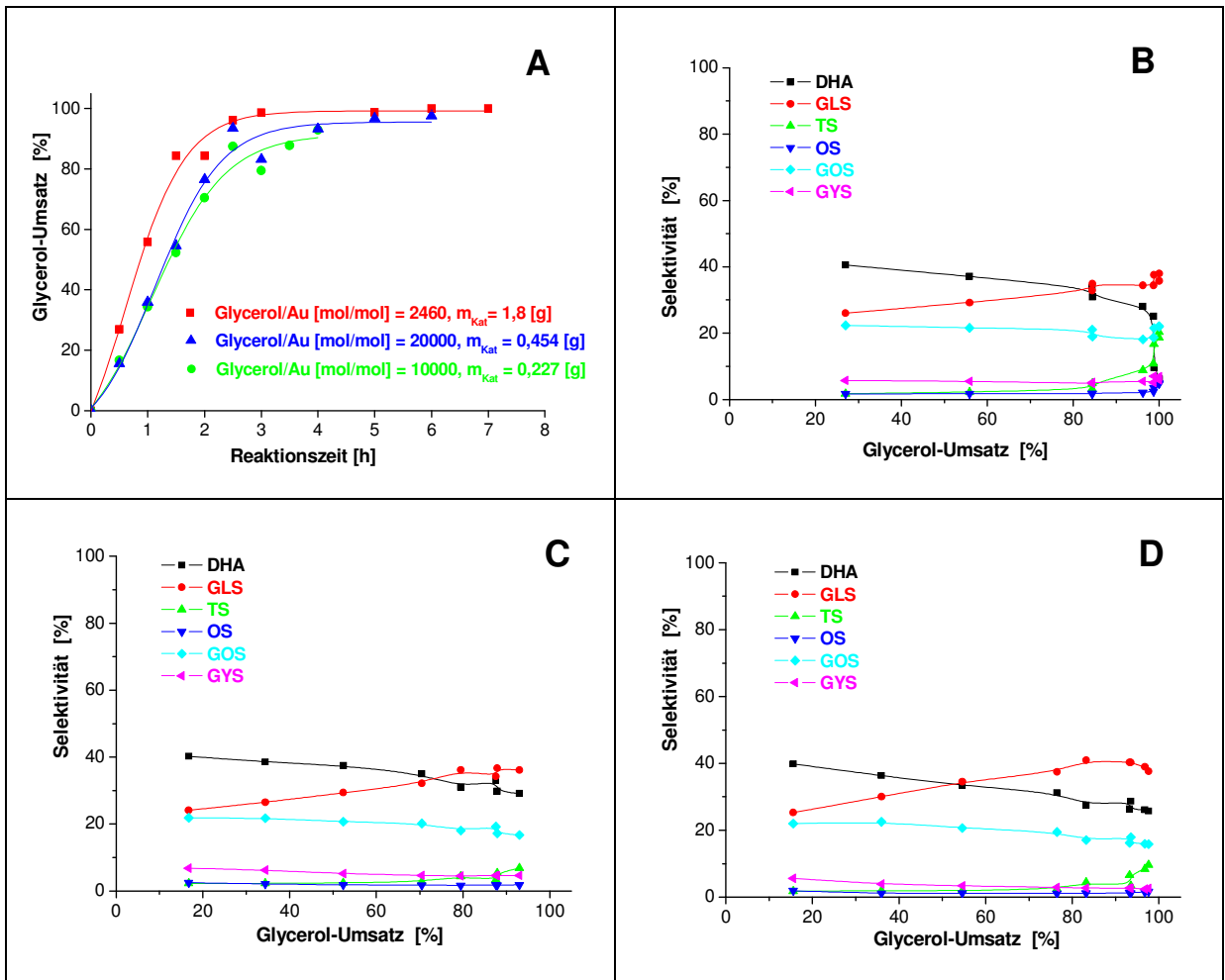


Abbildung 5.2.25: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz in Abhängigkeit der eingesetzten Au₁/Pt_{0,5}/AC-Katalysator-Menge. (B, C, D): Selektivitäten zu den Glycerol-Oxidationsprodukten Dihydroxyaceton (DHA), Glycerinsäure (GLS), Tartronsäure (TS), Oxalsäure (OS), Glycolsäure (GOS) und Glyoxylsäure (GYS) als Funktion des Umsatzes mit (B) $m_{\text{Kat}} = 1,8$ g, (C) $m_{\text{Kat}} = 0,454$ g und (D) $m_{\text{Kat}} = 0,227$ g.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,1 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, T = 60 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 2460, 10000, 20000 [mol/mol].

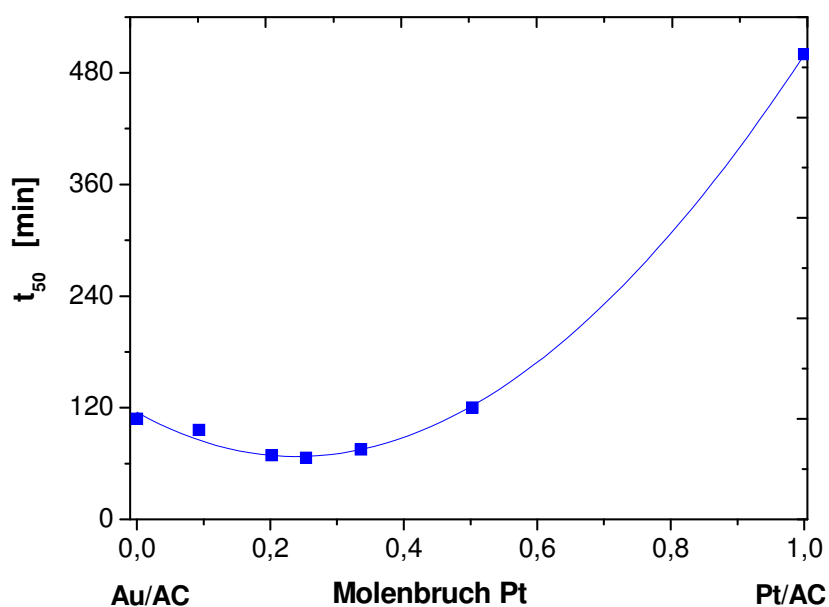
$$x_{\text{Pt}} = \frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{Pt}} + n_{\text{Au}}}$$

Gl. 5.2.1

Ein Vergleich der Aktivitäten der Au-Pt-Katalysatoren in Abhängigkeit des Pt-Molenbruchs zeigt Abbildung 5.2.26. Aufgetragen ist die Reaktionszeit, die zum Erreichen von 50 % Umsatz benötigt wird (t_{50}), gegen den Platin-Molenbruch des entsprechenden Katalysators. Daraus wird ersichtlich, dass die Zusammensetzung des bimetallichen Katalysators einen direkten Einfluss auf die Aktivität ausübt. Es gibt einen optimalen Platin-Molenbruch, der zwischen 0,2 und 0,4 liegt, bei dem t_{50} am kleinsten und damit die Aktivität am größten ist.

Tabelle 5.2.4: Präparierte Katalysatoren und deren Gold- und Platin-Molenbrüche.

Katalysator	Molenbruch Au	Molenbruch Pt
Au_1/AC	1,00	0,00
Au_1/Pt_0,1/AC	0,90	0,10
Au_1/Pt_0,25/AC	0,80	0,20
Au_1/Pt_0,33/AC	0,75	0,25
Au_1/Pt_0,5/AC	0,67	0,33
Au_1/Pt_1/AC	0,50	0,50
Pt_0,5/AC	0,00	1,00

Abbildung 5.2.26: Abhängigkeit der Zeit zum Erreichen von 50 % Umsatz (t_{50}) vom Platin-Molenbruch des Au-Pt/AC-Katalysators.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O_2 unter Normaldruck, pH-Wert 12, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 227\text{ mg}$.

In Abbildung 5.2.27 sind die Selektivitäten zu Dihydroxyaceton (Abbildung 5.2.27, **A**) und zu Glycerinsäure (Abbildung 5.2.27, **B**) des bimetalischen Katalysators Au/Pt/AC-GS in Abhängigkeit des Pt-Molenbruchs dargestellt. Es lässt sich kein deutlicher Unterschied in der Selektivität in Abhängigkeit von der Katalysator-Zusammensetzung feststellen. Die niedrigsten Selektivitäten zu Dihydroxyaceton werden jedoch mit dem Katalysator verzeichnet, der entweder aus reinem Platin besteht (Pt-Molenbruch = 1) oder kein Platin

enthält (Pt-Molenbruch = 0). Das Selektivitätsverhalten der bimetalischen Katalysatoren ist zu den mit monometallischen Katalysatoren beibrachten vergleichbar. Die Selektivität zu DHA nimmt von anfänglich 40 % auf ca. 28 % bei vollständigem Umsatz ab (Abbildung 5.2.27).

Im vorherigen Kapitel konnte für das System Platin-Bismut gezeigt werden, dass der pH-Wert eine wichtige Rolle bei der Maximierung der DHA-Ausbeute spielt. Dieser Effekt soll auch für das System Gold-Platin untersucht werden. Dazu wurden Oxidationsexperimente mit dem Au₁/Pt_{0.5}/AC(NSXU)-GS-Katalysator durchgeführt, wobei der pH-Wert zwischen 4 und 12 variiert wurde.

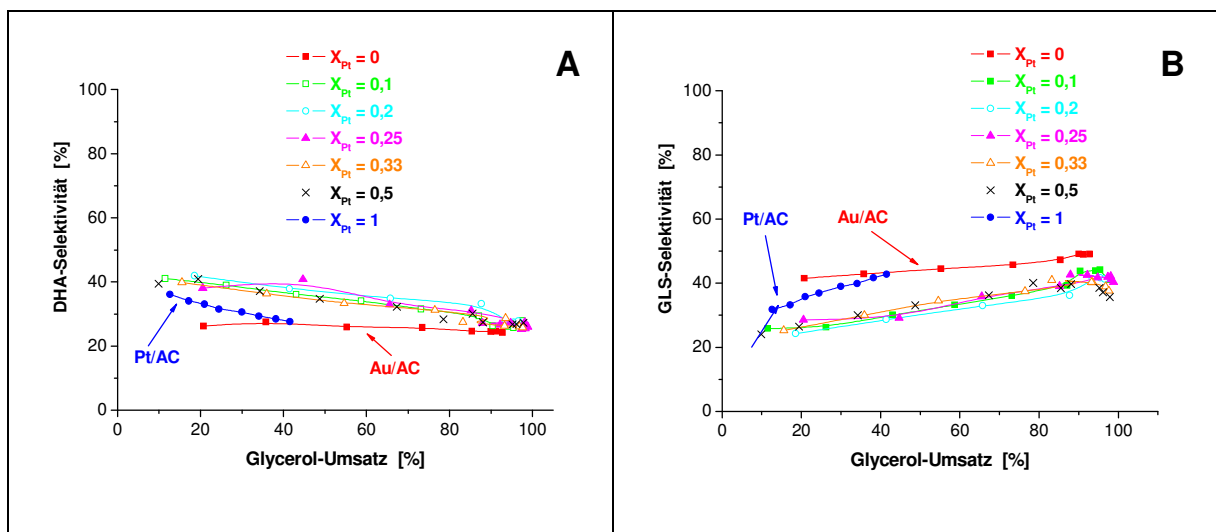


Abbildung 5.2.27: Selektivität zu DHA (A) und zu (B) Glycerinsäure als Funktion des Umsatzes in Abhängigkeit des Pt-Molenbruchs (X_{Pt}) in den Au/Pt/AC-GS-Katalysatoren.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ (Normaldruck), pH-Wert = 12, T = 50 °C, rpm = 500, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], m_{Kat} = 227 mg.

Abbildungen 5.2.28 und 5.2.29 zeigen den Effekt des pH-Wertes jeweils auf Aktivität und Selektivität des bimetalischen Katalysators. Es fällt auf, dass bereits bei Verringerung des pH-Wertes von 12 auf 11 die Aktivität drastisch abnimmt (Abbildung 5.2.28). Glycerol wird bei Durchführung der Reaktion bei einem pH-Wert von 11 innerhalb von 6 h nur noch zu 20 % umgesetzt statt zu 100 % (pH-Wert = 12). Wird der pH-Wert weiter verringert, so sinken die Aktivitäten weiter ab, jedoch nicht mehr so stark. Bei einem pH-Wert von 4 wird schließlich nach 7 h Reaktionszeit 0,4 % Umsatz erzielt (nicht dargestellt).

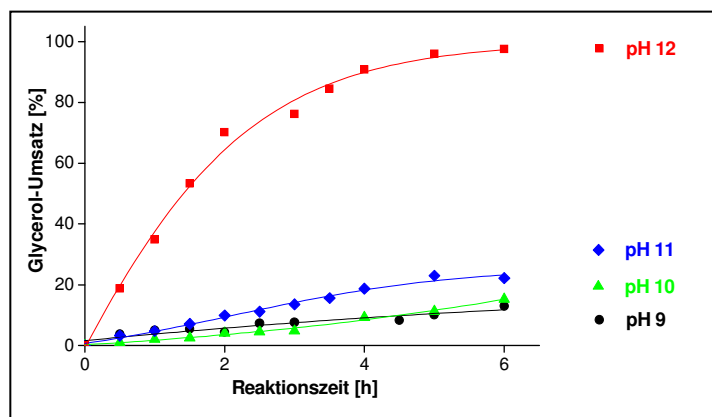


Abbildung 5.2.28: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/Pt_{0.5}/AC-GS-Katalysator in Abhängigkeit des pH-Wertes der Reaktionslösung.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ (Normaldruck), rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], m_{Kat} = 227 mg.

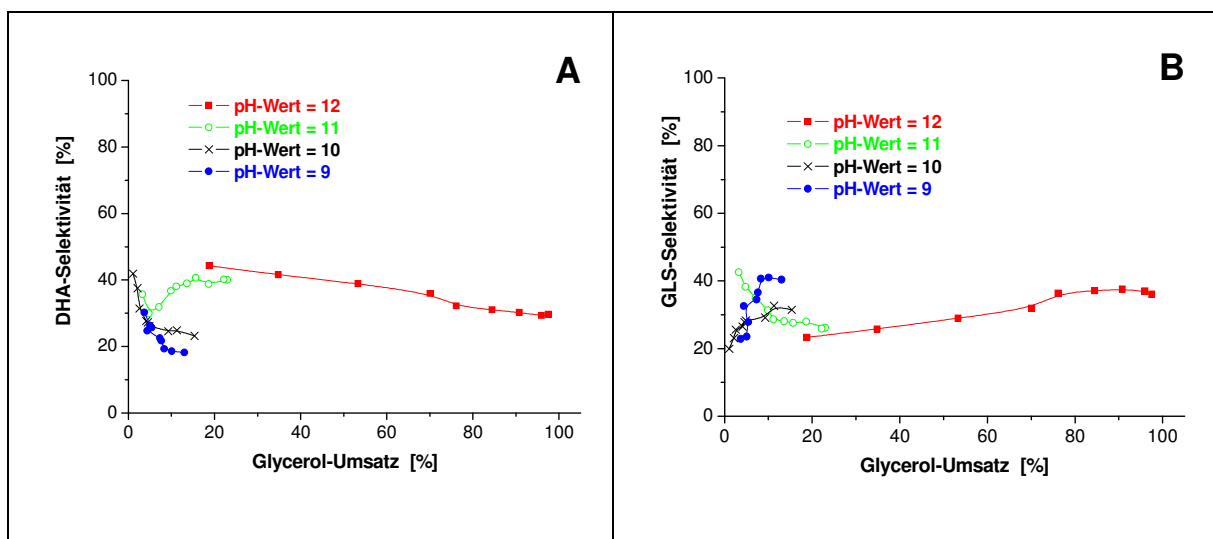


Abbildung 5.2.29: Selektivität des Au₁/Pt_{0.5}/AC-GS-Katalysators zu (A) Dihydroxyaceton und zu (B) Glycerinsäure als Funktion des Umsatzes in Abhängigkeit des pH-Wertes der Reaktionslösung.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], m_{Kat} = 227 mg.

Auch die Selektivität zu Dihydroxyaceton (Abbildung 5.2.29, A) ist bei einem pH-Wert von 12 am höchsten. Diese Tendenz steht in völligem Widerspruch zu den Ergebnissen, die für das System Platin-Bismut erhalten wurden. In diesem System steigt nämlich die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit steigender Acidität. Bei Durchführung der Reaktion mit einem pH-Wert von 4 wurden die höchsten Selektivitäten zu DHA mit bis zu 63 % verzeichnet. Daher muss der pH-Wert in Abhängigkeit des betrachteten Systems hinsichtlich der Aktivität und Selektivität zunächst optimiert werden, da dieser sich in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators unterschiedlich stark auf den Reaktionsverlauf auswirkt. Weiterhin ist aus der

Literatur bekannt, dass Gold-Katalysatoren weniger vergiftungsanfällig sind als beispielsweise Platinkatalysatoren [106-108, 161]. Platin-Katalysatoren neigen bekanntlich zu Überoxidation im Gegensatz zu Gold-Katalysatoren [84-90]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gold kein stabiles Oxid bildet. In einem weiteren Experiment sollte nun überprüft werden, ob die Zugabe von Platin die katalytischen Eigenschaften u.a. die Stabilität des Au/AC-Katalysators beeinflusst. Dazu wurde der Au₁/Pt_{0.5}/AC-NSXU-GS-Katalysator nach einem ersten Experiment zurückgewonnen, gewaschen, getrocknet und erneut in der Glycerol-Oxidation unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt. In Abbildungen 5.2.30 und 5.2.31 sind die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten zu Dihydroxyaceton dargestellt. Da die ersten Recyclingsversuche zeigten, dass der Katalysator schon nach dem zweiten Einsatz stark deaktiviert war (Abbildung 5.2.30), wurden keine weiteren Zyklen durchgeführt. Der Katalysator setzte beim ersten Einsatz innerhalb von 2 h Glycerol zu 75 % um und ist beim zweiten Einsatz deutlich weniger aktiv, so dass Glycerol in der gleichen Zeit nur noch zu 20 % umgesetzt wird. Dieses Ergebnis bestätigte zunächst die Vermutung, dass die Zugabe von Platin die Stabilität des Katalysators beeinflusst. Die Neigung des Platins zur Überoxidation führt zur Deaktivierung des bimetallischen Au/Pt-AC-Katalysators.

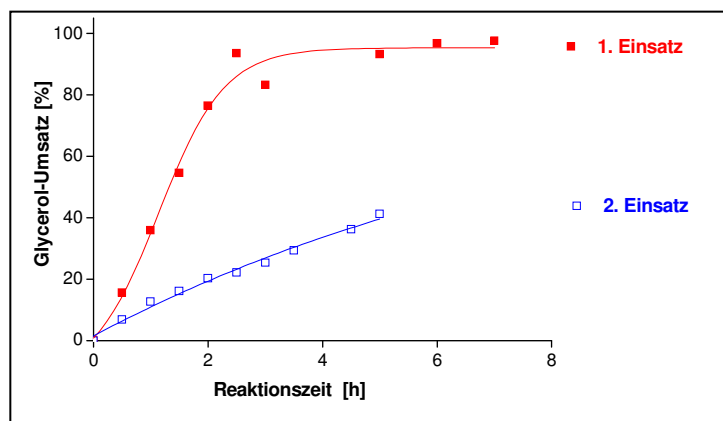


Abbildung 5.2.30: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/Pt_{0.5}/AC(NSXU)-GS-Katalysator. Rot: Frischer Katalysator. Blau: Katalysator nach einem Einsatz in der Glycerol-Oxidation.

Reaktionsbedingungen: 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol]. Erster Einsatz: m_{Kat} = 227 mg, 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M). Zweiter Einsatz: m_{Kat} = 220 mg, 145 ml Glycerol-Lösung (1,5 M).

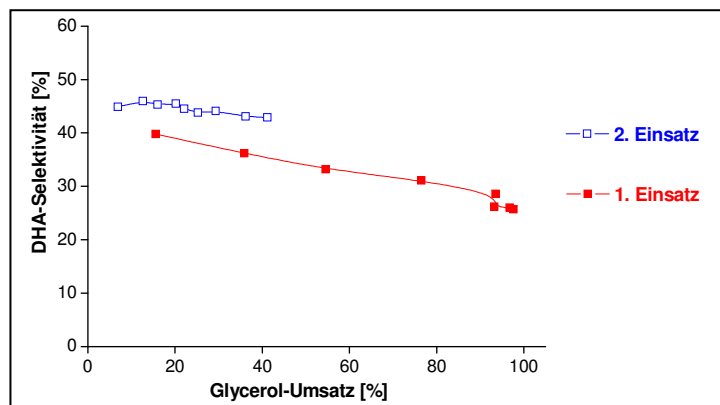


Abbildung 5.2.31: Selektivität des Au₁/Pt_{0.5}/AC(NSXU)-GS-Katalysators zu Dihydroxyaceton als Funktion des Umsatzes. Rot: Frischer Katalysator. Blau: Katalysator nach einem Einsatz in der Glycerol-Oxidation.

Reaktionsbedingungen: 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol]. Erster Einsatz: m_{Kat} = 227 mg, 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M). Zweiter Einsatz: m_{Kat} = 220 mg, 145 ml Glycerol-Lösung (1,5 M).

Auch die Selektivität des zurückgewonnenen Katalysators zu Dihydroxyaceton wird durch den zweiten Einsatz beeinflusst. Beim zweiten Einsatz des Katalysators liegen die Selektivitäten bei gleichem Umsatz um 5 % bis 10 % höher als bei Verwendung des frischen Katalysators. Beispielsweise beträgt die Selektivität zu DHA in der ersten Reaktion 38 % bei einem Umsatz von 30 %, beim zweiten Einsatz dagegen schon 45 %. Dieser positive Effekt hinsichtlich der höheren Selektivität zu DHA kann mit der Deaktivierung von Platin zusammenhängen. Es ist plausibel, dass z.B. die durch Überoxidation bzw. chemische Vergiftung verursachte Blockierung einiger Zentren, Glycerol so adsorbiert wird, dass die Oxidation der sekundären Alkohol-Funktion begünstigt wird. Es ist möglich, dass die Deaktivierung des Katalysators auf Leaching des Aktivmetalls zurückzuführen ist. Diese Hypothese kann aber experimentell nachgeprüft werden, indem der Katalysator nach einer bestimmten Reaktionszeit vom Reaktionsgemisch getrennt und die Reaktion fortgeführt wird. Das eventuelle Leaching wurde an dem Au₁/Pt_{0.5}/AC-NSXU-GS Katalysator überprüft, wobei nach 1,5 h der Katalysator abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde dann zurück in den Reaktor gegeben und ohne Katalysator weiter oxidiert. Den Umsatzverlauf vor und nach Katalysator-Abtrennung zeigt Abbildung 5.2.32. Bis zur Abtrennung des Katalysators wird Glycerol zu ca. 65 % umgesetzt. Danach bleibt die Glycerol-Konzentration bis zum Ende des Experiments (7 h) konstant, was dafür spricht, dass sich entweder kein oder in katalytisch nicht nachweisbaren Mengen aktives Metall in der Reaktionslösung befindet. Dies wird durch die Konzentrationsverläufe der Produkte dadurch bestätigt, dass auch letztere nach

Abtrennung des Katalysators nicht weiteroxidiert werden (Abbildung 5.2.33). Umsatz und Selektivitäten bleiben somit bis zum Abbruch des Experiments konstant.

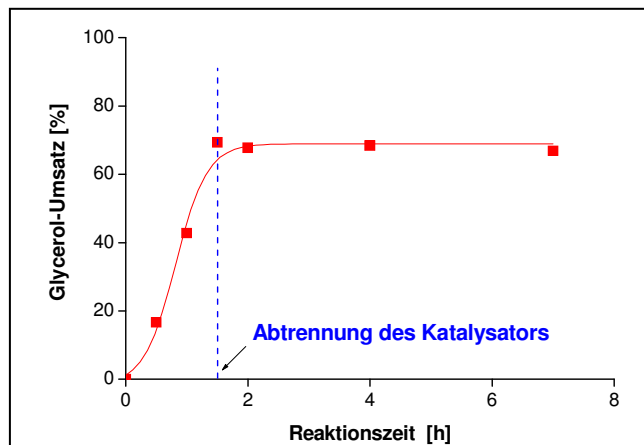


Abbildung 5.2.32: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/Pt_{0.5}/AC(NSXU)-GS-Katalysator bis zum Reaktionszeitpunkt $t = 1,5$ h. Nach diesem Zeitpunkt wurde die Glycerol-Oxidation ohne Katalysator weitergeführt.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 227$ mg.

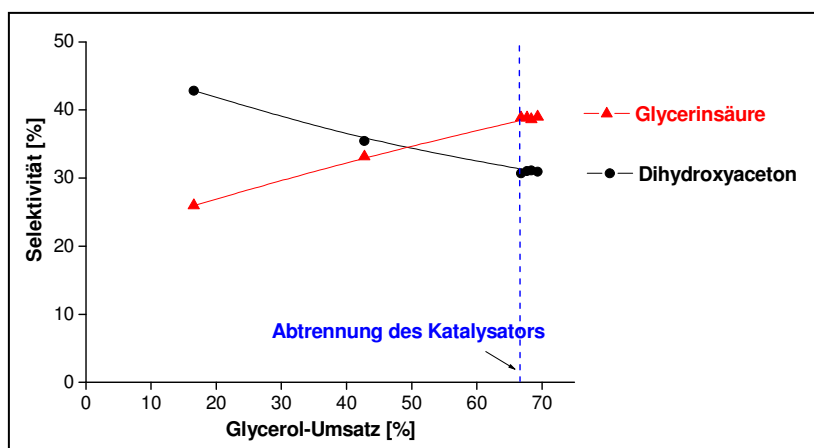


Abbildung 5.2.33: Selektivität zu Dihydroxyaceton und Glycerinsäure als Funktion des Umsatzes mit dem Au₁/Pt_{0.5}/AC(NSXU)-GS-Katalysator bis 65 % Umsatz. Danach wurde die Glycerol-Oxidation ohne Katalysator weitergeführt.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, pH-Wert = 12, Verhältnis Gly/Au = 20000 [mol/mol], $m_{\text{Kat}} = 227$ mg.

5.2.4 Glycerol-Oxidation mit ceroxidgeträgerten Gold-Katalysatoren

Corma *et al.* berichteten über die Au/CeO₂-katalysierte Flüssigphasenoxidation von Alkoholen [140-142] und konnten zeigen, dass diese Katalysatoren sich sehr gut eignen, um Monoalkohole hochselektiv zu oxidieren [140].

Um die von Corma *et al.* für die Oxidation von Monoalkoholen postulierten Ergebnisse für die Oxidation von Glycerol nachzuvollziehen, wurden 1 Ma.%ige Gold-Katalysatoren auf Ceroxiden mit der Gold-Sol-Methode präpariert. Diese werden in drei Gruppen unterteilt: als LSA (low surface area) Ceroxid wird das Material bezeichnet, dessen BET-Oberfläche im Folgenden auch SSA (specific surface area) bezeichnet, kleiner als 10 m²/g ist. Ist die BET-Oberfläche des Ceroxids größer als 130 m²/g, so wird es als HSA-CeO₂ (high surface area) bezeichnet. Liegen die spezifischen Oberflächen dazwischen, so handelt es sich um einen MSA-CeO₂ (middle surface area). Zunächst wurde ein kommerzielles LSA-Ceroxid mit einer spezifischen Oberfläche von 4 m²/g eingesetzt. Der Katalysator wurde sowohl reduktiv (Au₁/LSA-CeO₂-red) als oxidativ (Au₁/LSA-CeO₂-ox) aktiviert, um den Einfluss der Katalysator-Aktivierung auf die katalytischen Eigenschaften zu überprüfen. Es zeigte sich, dass trotz der niedrigen Oberfläche des Trägermaterials der entsprechende Katalysator in der Glycerol-Oxidation aktiv war (Abbildung 5.2.34, A). Der Einfluss der Aktivierungsbedingungen auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren war jedoch gering ausgeprägt. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.2.34 (B) das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm beispielhaft für den oxidativ behandelten Katalysator gezeigt. Die höchsten Selektivitäten von etwa 40 % werden zum Oxidationsprodukt der primären Alkoholgruppe von Glycerol erhalten. Das zweite Hauptprodukt bei diesen Versuchen ist Dihydroxyaceton mit Selektivitäten bis zu 28 % in Abhängigkeit vom Umsatz.

Nun sollen diese Ergebnisse mit den katalytischen Eigenschaften der Au/HSA-CeO₂-Katalysatoren verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde das Trägermaterial nach den von Trovarelli *et al.* [188] (im Folgenden auch als Au₁/HSA-T-CeO₂ bezeichnet) und Stephanopoulos *et al.* [187] (Au₁/HSA-S-CeO₂) beschriebenen Methoden präpariert. In Abbildung 5.2.35 (A) sind die zeitlichen Umsätze der Katalysatoren in Abhängigkeit der Präparationsmethode des oberflächenreichen Ceroxid-Trägers aufgetragen. Die spezifische Oberfläche des Trägermaterials HSA-T-CeO₂ betrug 130 m²/g, die von HSA-S-CeO₂ 170 m²/g. Trotz einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche um etwa den Faktor 45 (BET (HSA-S-CeO₂) = 170 m²/g, BET (LSA-CeO₂) = 4 m²/g), ist die Aktivität des Katalysators

Au_1/ HSA-S-CeO₂_GS_ox bei weitem geringer als die des entsprechenden Katalysators mit dem oberflächenärmeren Cer(IV)–Oxid (vgl. Abbildung 5.2.34 A mit 5.2.35 A).

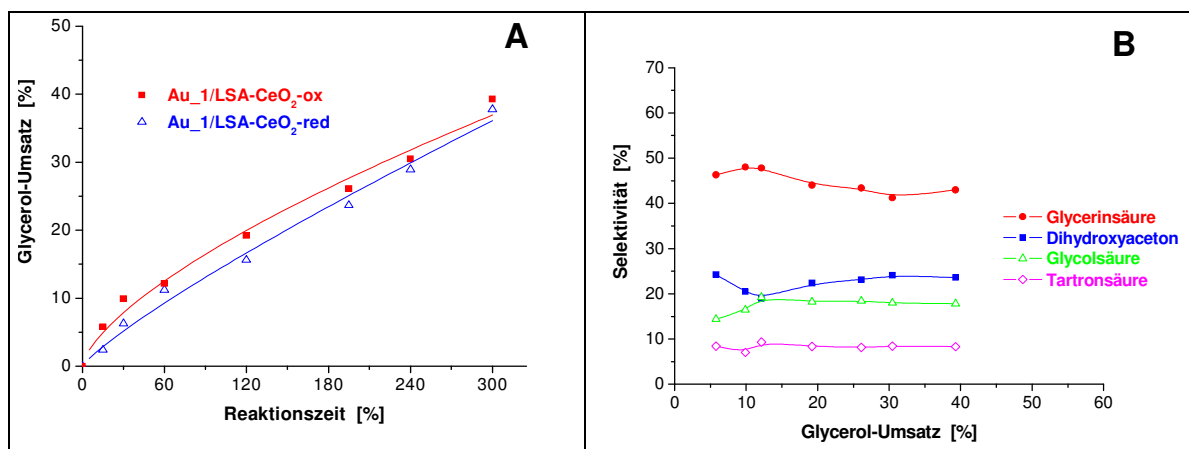


Abbildung 5.2.34: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au_1/LSA-CeO₂-Katalysator in Abhängigkeit der Aktivierungsmethode (red: reduktive, ox: oxidative Aktivierung). (B) Selektivität des Au_1/LSA-CeO₂-ox-Katalysators zu den Glycerol-Oxidationsprodukten als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

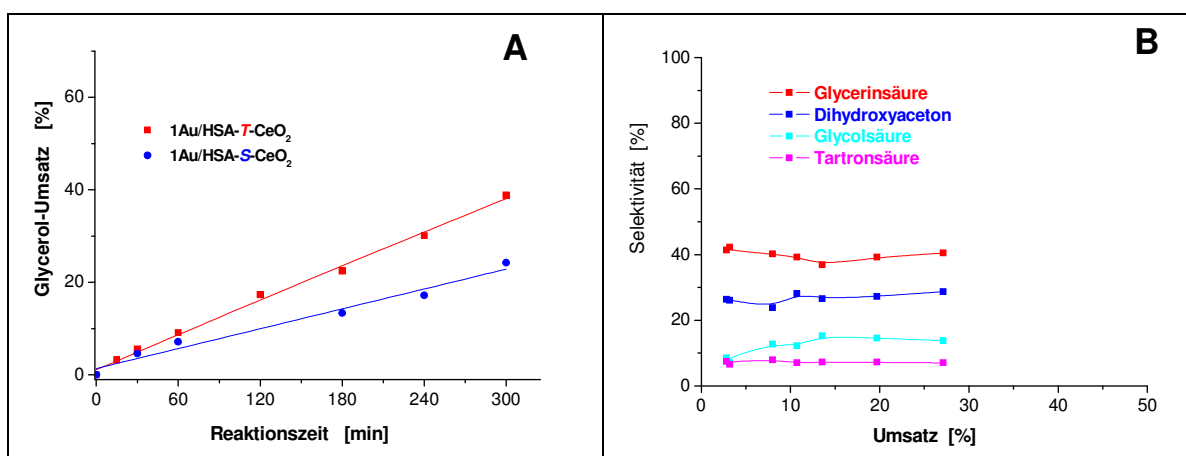


Abbildung 5.2.35: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au_1/HSA-CeO₂-GS-Katalysator in Abhängigkeit der Präparationsmethode des CeO₂-Trägers (T: nach Trovarelli *et al.* [188], S: nach Stephanopoulos *et al.* [187]). (B) Selektivität des Au_1/HSA-T-CeO₂-GS-Katalysators zu den Glycerol-Oxidationsprodukten als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm ist beispielhaft für den Au_1/HSA-T-CeO₂-GS-Ox-Katalysator gezeigt, da hier im Selektivitätsverhalten kaum Unterschiede in Abhängigkeit von der Präparationsmethode des Trägers zu sehen sind (Abbildung 5.2.35 B). Die beobachteten Selektivitäten entsprechen im Wesentlichen den mit dem Au_1/LSA-CeO₂-GS_ox-

Katalysator erhaltenen Werten (vgl. Abbildung 5.2.34 **B** mit 5.2.35 **B**). Die Selektivität zu Glycerinsäure liegt in beiden Fällen bei ca. 45 %, die zu Dihydroxyaceton bei 25 %. Außerdem bleiben sie im betrachteten Umsatzbereich relativ konstant.

Angeichts der bisher erhaltenen Ergebnisse mit dem HSA-CeO₂-Träger sollte anschließend die Katalysator-Präparationsmethode genauer untersucht werden. Der oberflächenreiche Träger HSA-T-CeO₂ wurde zu diesem Zweck zur Herstellung von Gold-Katalysatoren nach der so genannten DPU-Methode („deposition-precipitation with urea“, Fällungsmethode mit Harnstoff, siehe Abschnitt 4.1.2) eingesetzt. Es wurden 1 Ma.%ige Gold-Katalysatoren mit der Gold-Sol- und mit der Fällungsmethode präpariert, die dann jeweils oxidativ oder reduktiv aktiviert wurden. Bei der ersteren Methode wurde ebenfalls der Einfluss der Adsorptionszeit untersucht. Darunter ist die Zeit zu verstehen, die der kolloidalen Gold-Lösung zur Immobilisierung auf dem Träger gelassen wird. Eine Übersicht der erhaltenen zeitlichen Umsätze gibt Abbildung 5.2.36 wieder.

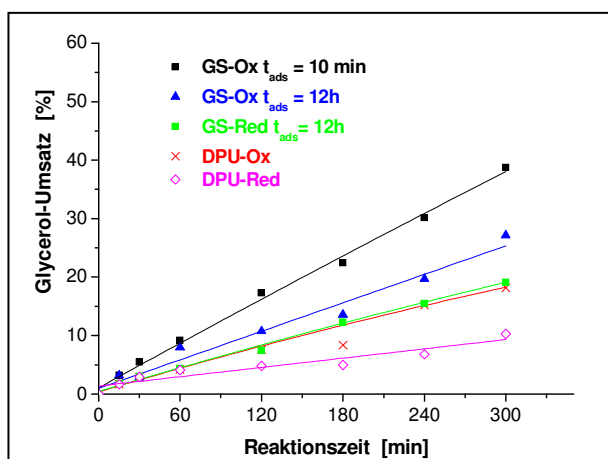


Abbildung 5.2.36: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/HSA-T-CeO₂-Katalysator in Abhängigkeit der Katalysator-Präparationsmethode (GS: Gold-Sol-Methode, wobei t_{ads} = Adsorptionszeit des Gold-Sols auf dem Träger, DPU: Fällung mit Harnstoff) und Aktivierungsmethode (-Ox bzw. -Red: oxidative bzw. reduktive Aktivierung).

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Auffallend ist, dass die durch Fällung präparierten Katalysatoren die niedrigsten Aktivitäten zeigten und zwar unabhängig von der Aktivierungsmethode (Abbildung 5.2.36). Wurden die Katalysatoren mit der Gold-Sol-Methode präpariert, so konnte deren Aktivität erhöht werden, indem sie oxidativ statt reduktiv behandelt wurden. Dabei spielte auch die Adsorptionszeit eine wichtige Rolle. Wurde die Suspension sehr schnell nach der Immobilisierung filtriert

($t_{\text{ads}} = 10$ min) und der Katalysator anschließend oxidiert statt reduziert, so wurde auf diese Weise der aktivste Katalysator auf dem HSA-CeO₂-Träger erhalten. Ein weiterer Versuch mit einem Katalysator, der mit einer Adsorptionszeit von 72 h präpariert wurde, bestätigte dieses Ergebnis. Dieser Katalysator war vollständig inaktiv in der Glycerol-Oxidation. Die Adsorptionszeit sowie die Aktivierungsart zeigten dagegen kaum Einfluss auf die Selektivität der Katalysatoren.

Zusammengefasst waren die aktivsten Katalysatoren dieser Versuchsreihe diejenigen, die (i) mit der Gold-Sol-Methode präpariert und (ii) zur Aktivierung calciniert wurden. Aus diesem Grund wurde die Aktivierung genauer untersucht, um die Calciniierungsbedingungen zu optimieren. Dazu wurde sowohl die Calciniierungsdauer (Abbildung 5.2.37, A) als auch die Calciniierungstemperatur (Abbildung 5.2.37, B) variiert.

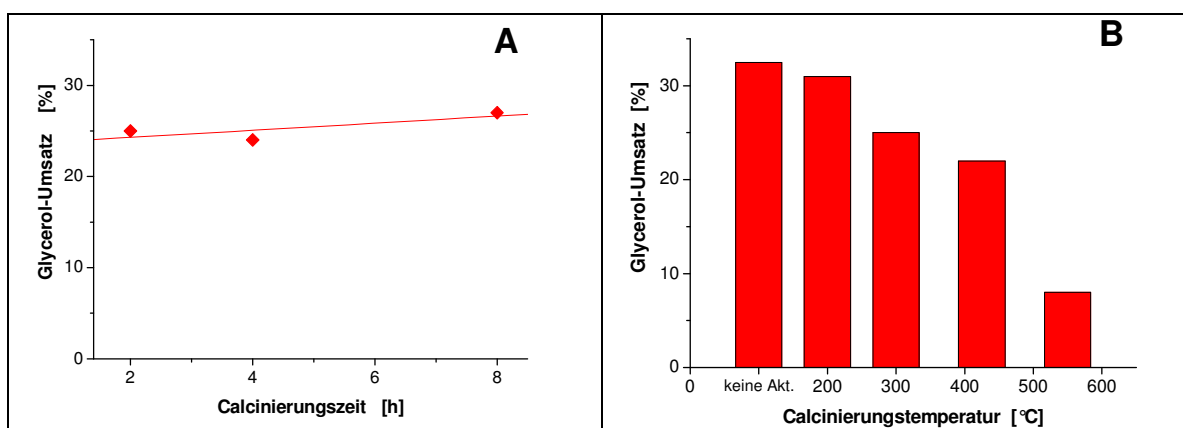


Abbildung 5.2.37: Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/HSA-S-CeO₂_GS_ox-Katalysator in Abhängigkeit (A) der Calciniierungsdauer bei $T_{\text{Calciniierung}} = 300$ °C und (B) der Calciniierungstemperatur bei $t_{\text{Calciniierung}} = 4$ h.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, $T = 60$ °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Aus Abbildung 5.2.37 A geht hervor, dass die Dauer der Calciniierung im untersuchten Bereich von 2 bis 8 h die Aktivität des Katalysators nicht beeinflusst. Bei diesen Experimenten wurden alle Katalysatoren bei der gleichen Temperatur von 300 °C calciniert. Wurden die Katalysatoren jedoch für 4 h bei verschiedenen Temperaturen oxidativ behandelt, so änderten sich die Verhältnisse (Abbildung 5.2.37, B). Die Wahl der Calciniierungstemperatur zeigte einen deutlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Letztere nahm mit steigender Calciniierungstemperatur stark ab und der nicht calcinierte Katalysator zeigte die höchste Aktivität (Abbildung 5.2.37 B). Offenbar hat eine thermische

Nachbehandlung einen eher negativen Effekt auf die Aktivität der Au/CeO₂-Katalysatoren. Bei dem von Corma *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus der Au/CeO₂-katalysierten CO-Oxidation wird angenommen, dass kationisches Gold an der Reaktion beteiligt ist. Denkbar ist, dass durch die leichte Reduzierbarkeit von Ce(IV) zu Ce(III) [205] die thermische Nachbehandlung im Falle von Au/CeO₂ die Bildung solcher Spezies durch Wechselwirkung mit Ce(III) erschweren, da sich Änderungen der Defektkonzentration bzw. der Art der Defekte ergeben. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der Aktivitätsverlust auf Verlust aktiver Oberfläche zurückzuführen ist. Allerdings ist erst bei dem Katalysator, der bei 550 °C calciniert wurde, eine deutliche Änderung der spezifischen Oberfläche zu beobachten (Abbildung 5.2.38). Dies weist darauf hin, dass Restrukturierungen des Materials z.B. durch Agglomeration stattfinden, die ohne Verlust spezifischer Oberfläche verlaufen. Denkbar wäre zum Beispiel eine partielle Bedeckung des Metalls mit Trägermaterial oder aber auch eine durch thermische Behandlung hervorgerufene Agglomeration des Aktivmetalls.

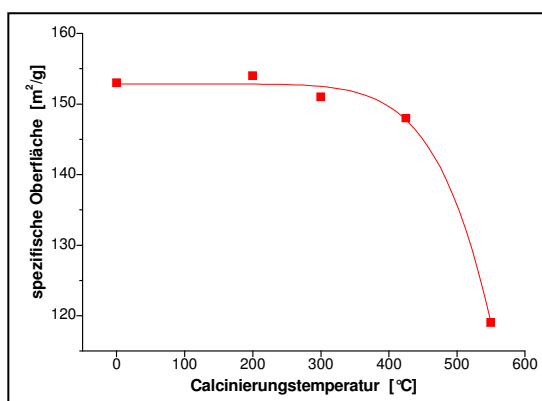


Abbildung 5.2.38: Spezifische Oberfläche des Au₁/HSA-S-CeO₂_GS_ox-Katalysators in Abhängigkeit der Calciniertemperatur.

Die Selektivitäten der unterschiedlich aktivierten Au/CeO₂-Katalysatoren unterscheiden sich nur geringfügig von den bereits beschriebenen Ergebnissen. Als Beispiel sind in Abbildung 5.2.39 der zeitliche Glycerol-Umsatz (**A**) und das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (**B**) der Oxidation mit dem Katalysator 1Au_HSA-S-CeO₂_GS gezeigt, der nicht aktiviert wurde. Bisher wurden nur Katalysatoren auf Cer(IV)-Oxiden mit entweder sehr niedrigen oder aber sehr hohen Oberflächen untersucht. Der Vollständigkeit halber sollten auch Trägermaterialien zum Einsatz kommen, die eine mittlere spezifische Oberfläche (MSA-CeO₂) aufweisen, welche kommerziell erworben wurden.

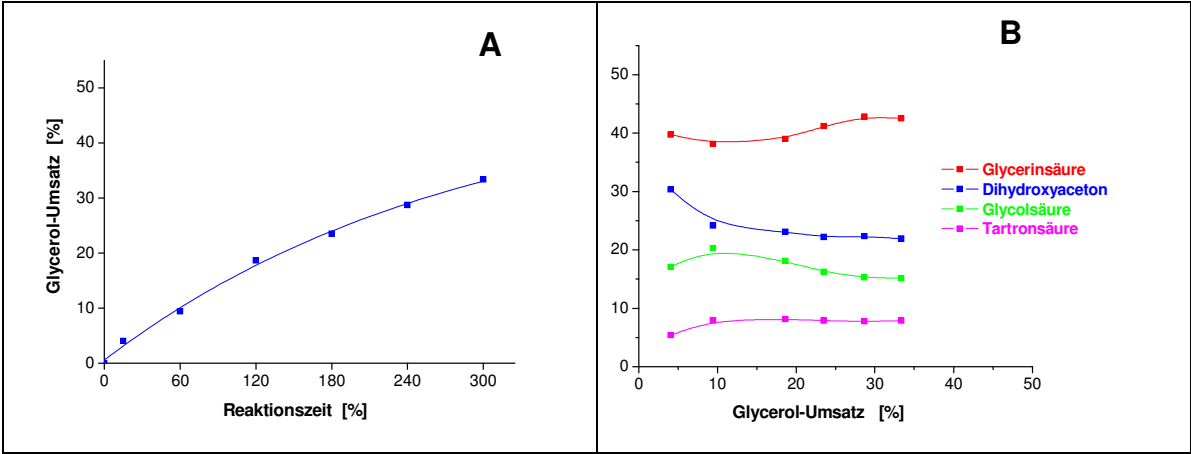


Abbildung 5.2.39: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem nicht aktivierten Au₁/HSA-CeO₂-GS-Katalysator. (B) Selektivität des nicht aktivierten Au₁/HSA-CeO₂-GS-Katalysators zu den Glycerol-Oxidationsprodukten als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Tabelle 5.2.5 zeigt eine Übersicht der eingesetzten Materialien unter Angabe der jeweiligen spezifischen Oberflächen und Abbildung 5.2.40 den zeitlichen Umsatzverlauf (A) und das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (B) des Au₁/MSA-CeO₂-GS-Ox-Katalysators.

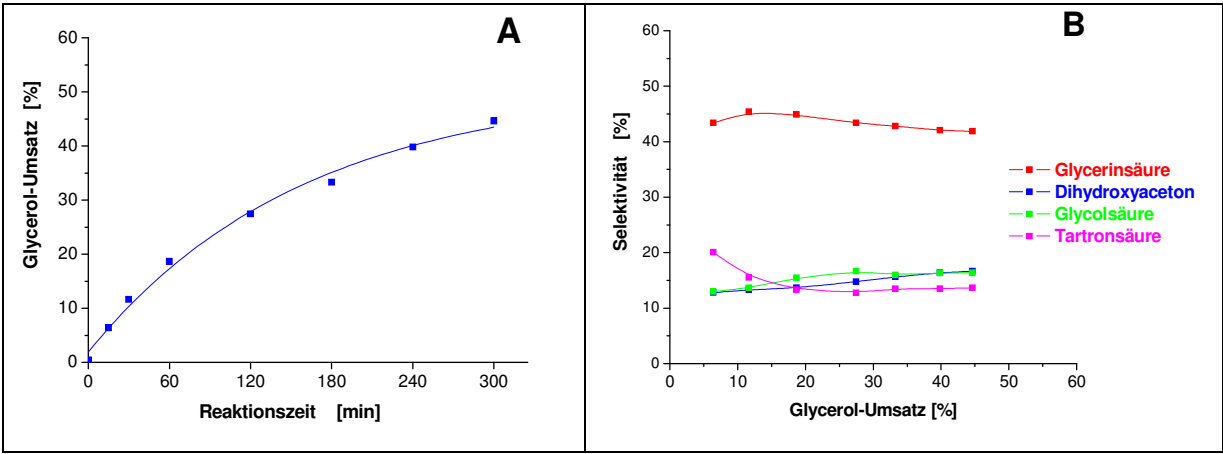


Abbildung 5.2.40: (A) Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/MSA-CeO₂-GS-Ox-Katalysator. (B) Selektivität des Au₁/MSA-CeO₂-GS-Ox-Katalysators zu den Glycerol-Oxidationsprodukten als Funktion des Umsatzes.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Tabelle 5.2.5: Spezifische Oberfläche der eingesetzten Ceroxid-Träger.

Träger	LSA-CeO ₂	MSA-CeO ₂	HSA-CeO ₂ -T	HSA-CeO ₂ -S
BET-Oberfläche [m ² /g]	4	60	140	170

Abbildung 5.2.41 soll den Einfluss der spezifischen Oberfläche des Ceroxids auf die Katalysator-Aktivität verdeutlichen. Daraus geht hervor, dass die Aktivität allerdings nicht direkt von der spezifischen Oberfläche des Materials abhängt. Der aufgebrachte Massenanteil an Gold, die erzielten Metall-Partikelgrößen, aber auch die katalytischen Eigenschaften der Au/CeO₂-Katalysatoren selbst können von Trägereigenschaften wie Acidität der Oberfläche oder Hydrophilie abhängen [206, 207].

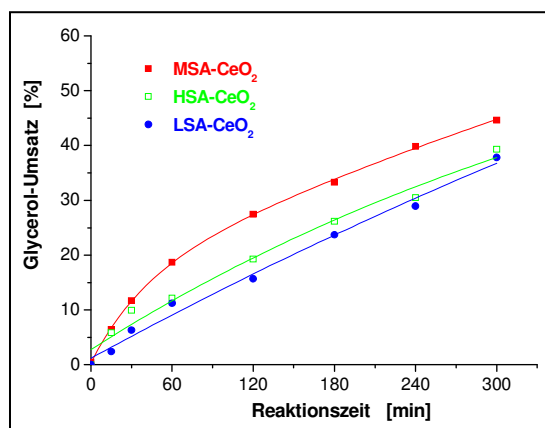


Abbildung 5.2.41: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/CeO₂-GS-Ox-Katalysator in Abhängigkeit des eingesetzten CeO₂-Trägers.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Aufgrund der im Vergleich zu den Au₁/LSA-CeO₂-Katalysatoren viel niedrigeren Aktivität der Au₁/HSA-CeO₂-Katalysatoren und der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Standzeit in wässriger Suspension (Adsorptionszeit, s. Abbildung 5.2.36), lag es nahe, eine Deaktivierung der Au₁/HSA-CeO₂-Katalysatoren durch Sintern der Metallpartikel oder Leaching anzunehmen. Recyclingexperimente mit dem Au₁/HSA-S-CeO₂-Katalysator sollten zu diesem Punkt mehr Aufschluss geben (Abbildung 5.2.42). Diese Ergebnisse bestätigen damit die Vermutung, dass der Katalysator stark zu Deaktivierung neigt.

Im Rahmen der Untersuchung zur katalytischen Performance von Au/CeO₂-Katalysatoren sollte abschließend festgestellt werden, ob die bezüglich der Katalysator-Präparationsmethode erhaltenen Ergebnisse auch auf andere Au/MO_x-Systeme übertragen werden können oder ob diese für Au/CeO₂ spezifisch sind. Dazu wurden Au/TiO₂-Katalysatoren wie im Fall der Au/CeO₂-Katalysatoren nach der Gold-Sol- und der DPU-Methode präpariert und anschließend sowohl oxidativ als auch reduktiv behandelt. Eine Übersicht der Aktivitäten der auf diese Weise präparierten Au/TiO₂-Katalysatoren gibt Abbildung 5.2.43 wieder.

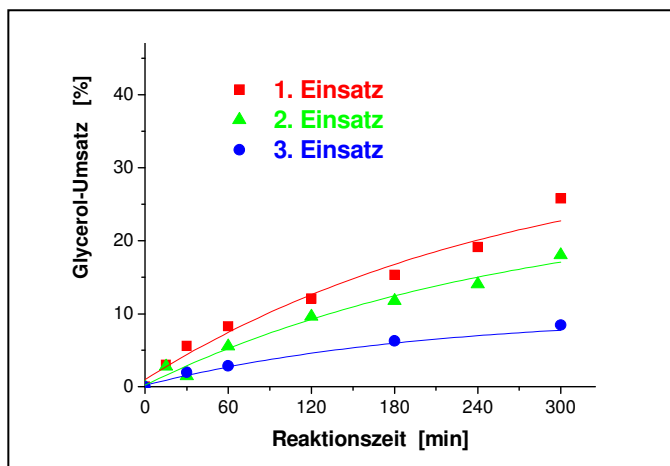


Abbildung 5.2.42: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit frischem (rot), einmal (grün) und zweimal (blau) in der Glycerol-Oxidation eingesetzten Au₁/HSA-CeO₂-GS-Ox-Katalysator.

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

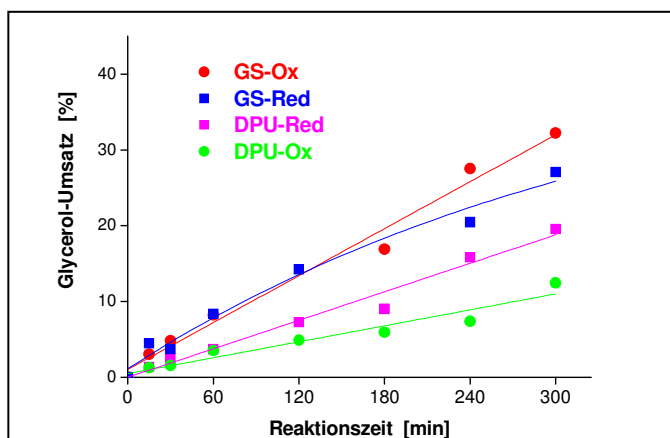


Abbildung 5.2.43: Zeitlicher Glycerol-Umsatz mit dem Au₁/TiO₂-Katalysator in Abhängigkeit der Katalysator-Präparationsmethode (GS: Gold-Sol-Methode, DPU: Fällung mit Harnstoff) und der Aktivierung (-Ox bzw. -Red: oxidative bzw. reduktive Aktivierung).

Reaktionsbedingungen: 150 ml Glycerol-Lösung (1,5 M), 300 ml/min O₂ unter Normaldruck, rpm = 500, T = 60 °C, Verhältnis Gly/Au = 2460 [mol/mol].

Aus dieser Untersuchung wurde wiederum bestätigt, dass die mit der Gold-Sol-Methode präparierten Au/TiO₂-Katalysatoren aktiver sind als die durch Fällung präparierten. Die in der Glycerol-Oxidation aktivsten Au/TiO₂-Katalysatoren wurden erhalten, wenn diese nach Präparation über die Gold-Sol-Methode zur Aktivierung calciniert wurden. Auch hier konnte kein deutlicher Einfluss auf die Selektivität verzeichnet werden. In Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse scheinen die Au/CeO₂-Katalysatoren für die Glycerol-Oxidation keine Alternative zu sein, weder bezüglich der Aktivität noch der Selektivität. Die Wahl des Trägermaterials der

kohlenstoffgeträgerten Gold-Katalysatoren hat einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der Oxidation von Glycerol, was bei Verwendung von Au/CeO₂-Katalysatoren nicht der Fall ist. Letztere Katalysatoren zeigten bei allen Versuchen Selektivitäten von 40 – 50 % zu Glycerinsäure und 20 – 25 % zu Dihydroxyaceton, unabhängig von dem jeweils untersuchten Parameter wie spezifische Oberfläche des Trägers, Präparationsmethode sowohl des Trägers als auch des Katalysators und Aktivierungsart. Die Selektivitäten der Au/CeO₂-Katalysatoren waren im betrachteten Umsatzbereich konstant, was daran liegen könnte, dass unter den gewählten Bedingungen nur Umsätze von bis zu 50 % beobachtet wurden, und dass in diesem Bereich die Folgereaktionen aufgrund der noch niedrigen Eduktkonzentration langsam sind.

Weiterhin konnte der von Corma *et al.* postulierte kooperative Effekt zwischen Gold und Ceroxid nicht in der Oxidation des Polyalkohols Glycerol bestätigt werden. Die spezifische Oberfläche des Ceroxids hat zwar einen Einfluss auf die Aktivität, es konnte aber keine direkte Korrelation ermittelt werden. Bei der Katalysator-Präparation spielt die BET-Oberfläche des Trägers insoweit eine Rolle, dass die Metall-Partikelgröße von der zur Verfügung gestellten Trägeroberfläche abhängig ist. Dies wirkt sich folglich auf die Dispersion des Katalysators aus, was eine plausible Erklärung für den Effekt der BET-Oberfläche auf die Aktivität sein könnte. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von HSA-CeO₂ haben gezeigt, dass diese Partikel einen Größenbereich von 2-4 nm aufweisen. Ein weiterer ausschlaggebender Parameter für die Aktivität geträgerter Gold-Katalysatoren ist die Acidität des Trägers. Auch dieser Parameter spielt hier sicherlich eine wichtige Rolle. Dieser Effekt wurde auch von Prati *et al.* in der Oxidation von Ethylenglycol verdeutlicht, indem die Autoren mit steigender Acidität des Trägers zunehmende Aktivitäten feststellten [206]. Bei den untersuchten ceroxidgeträgerten Katalysatoren kommt noch hinzu, dass diese mit verschiedenen Methoden präpariert wurden, was aber auch dazu führt, dass die Aciditäten der Träger nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Was die Interpretation der Ergebnisse weiterhin erschwert ist, dass das verwendete nanokristalline Trägermaterial größere Partikel durch Agglomeration der Primärpartikel und damit ein neues Porensystem bilden kann. Die Selektivität zu Dihydroxyaceton konnte durch den kooperativen Effekt zwischen Gold und den Defektstellen des Ceroxids nicht beeinflusst werden. Damit sind diese Katalysatoren keine Alternative zu den kohlenstoffgeträgerten Gold-Katalysatoren zur Steuerung des Produktspektrums des komplexen Reaktionsnetzwerks der Glycerol-Oxidation.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Flüssigphasenoxidation von Glycerol an Gold/Träger-Katalysatoren untersucht. Die Motivation bestand darin, die Katalysator-Präparation sowie die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, dass die Reaktion chemoselektiv durchgeführt werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die präparierten Gold-Katalysatoren hohe Aktivitäten in der Glycerol-Oxidation zeigen. Aus der Untersuchung der Katalysator-Präparation ergab sich, dass sich die Gold-Sol-Methode für die reproduzierbare Herstellung von nanodispersen Gold auf Kohlenstoff-Träger besonders gut eignet. Die verschiedenen Schritte der Präparation (z.B. Konzentration der Reagenzien, Immobilisierungszeit etc.) wurden untersucht und es konnte auf diese Weise festgestellt werden, dass die katalytische Aktivität u.a. mit der Konzentration des verwendeten Kolloid-Stabilisators, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC), korreliert. In dem untersuchten Konzentrationsbereich stieg die Katalysator-Aktivität mit der THPC-Konzentration an. Der Einfluss der NaOH-Konzentration wurde ebenfalls untersucht und es konnte festgestellt werden, dass auch diese die katalytische Aktivität beeinflusst. Es war also möglich, über diese Präparationsparameter (THPC- und NaOH-Konzentration) die Katalysator-Aktivität zu erhöhen. Außerdem konnte die Präparation so durchgeführt werden, dass gezielt eine mittlere Gold-Partikelgröße erreicht werden konnte ($d_{Au} = 2,7$ bis 42 nm).

Aus der Abhängigkeit der Katalysator-Performance von der mittleren Gold-Partikelgröße konnte weiterhin ermittelt werden, dass die Glycerol-Oxidation struktursensitiv ist. Die Selektivität zu Glycerinsäure, dem Oxidationsprodukt der primären Alkohol-Funktion von Glycerol, kann in Abhängigkeit der Größe der Gold-Nanopartikel maximiert werden. Aus diesem Teil der Arbeit konnte somit die geeignete Präparationsmethode für Au/C-Katalysatoren ermittelt und durch Optimierung der Präparationsbedingungen die Selektivität zu Glycerinsäure maximiert werden (75 % bei 100 % Umsatz).

Mit dem Einsatz dieser nach dem optimierten Verfahren präparierten Katalysatoren konnte in Versuchen – zunächst im Batch-Reaktor – Glycerol mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten oxidiert werden. Neben den strukturellen Eigenschaften des Katalysators spielen die reaktionstechnischen Parameter einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Aus diesem Grund wurde der Stofftransport untersucht, um das kinetische Regime der Reaktion zu bestimmen. Die experimentellen Daten wurden mit Hilfe von theoretischen Abschätzungen zum Einfluss des Stofftransports unterstützt. Mit den stofftransportfreien, experimentellen Daten wurde die Kinetik der goldkatalysierten Glycerol-Oxidation modelliert. Daraus konnte ein kinetisches Modell nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus vorgeschlagen werden, das in guter Übereinstimmung die experimentellen Daten wiedergibt. Aus dem berechneten Modell konnten wichtige mechanistische Rückschlüsse gezogen werden. Es konnte bestätigt werden, dass Glycerinsäure und Tartronsäure an der Katalysator-Oberfläche stark adsorbiert werden. Ferner geht aus dem Modell hervor, dass Glycerinsäure hauptsächlich aus der Oxidation von Glycerol via Glyceraldehyd entsteht und nicht indirekt über Dihydroxyaceton, das im Gleichgewicht mit Glyceraldehyd steht. Ebenso wird Oxalsäure hauptsächlich aus der Oxidation von Glycolsäure und nicht aus der direkten Oxidation von Tartronsäure gebildet.

Weiterhin zeigte der Einfluss des Druckes auf den Reaktionsverlauf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck von 10 bis 2 bar nicht abnimmt. In der praktischen Konsequenz bedeutete dieser Befund, dass die Glycerol-Oxidation unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden kann, ohne dafür einen merklichen Aktivitätsverlust in Kauf nehmen zu müssen. Dies ist auch aus einem weiteren Aspekt sehr vorteilhaft, da die Oxidationsexperimente im Glas-Reaktor unter pH-Wert-Kontrolle durchgeführt werden können. Aus den Batch-Untersuchungen bestätigte sich, wie groß der Einfluss der Basen-Konzentration auf den Reaktionsverlauf ist.

Bei der Reaktionsführung unter atmosphärischem Druck wurden die strukturellen Katalysator-Eigenschaften vor allem hinsichtlich einer Verbesserung der Selektivität zu Dihydroxyaceton, dem Produkt der selektiven Oxidation der sekundären OH-Gruppe von Glycerol, untersucht.

Zunächst konnte, im Gegensatz zu Berichten in der Literatur [162] bestätigt werden, dass die Au/C-Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation selbst unter atmosphärischem Druck hoch aktiv sind.

Weiterhin konnte durch die Einführung von Platin als Zweitmetall in die Gold-Katalysatoren ein positiver Promotor-Effekt erzielt werden. Die bimetallischen Au-Pt/C-Katalysatoren zeigten höhere Aktivitäten als die entsprechenden monometallischen Pt- oder Au-Katalysatoren und zwar unabhängig vom verwendeten Kohlenstoff-Träger. Mit beiden Katalysatoren, Au-Pt/AC und Au-Pt/BP, konnte sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität zu Dihydroxyaceton (DHA) erhöht werden. Mit dem bezüglich des Platin-Molenbruchs optimierten Au/Pt-Katalysator konnte ferner für goldbasierte Oxidationskatalysatoren die bislang höchste DHA-Ausbeute von 30 % bei vollständigem Umsatz erreicht werden (Demirel *et al.*, DE 102005044 913 A1, **2007**).

Damit konnte gezeigt werden, dass es auch mit Gold-Katalysatoren möglich ist, DHA aus der heterogen katalysierten Oxidation von Glycerol zu gewinnen. In der Literatur wird dagegen über die Bildung von DHA mit Gold-Katalysatoren nicht berichtet. Außerdem konnte die Selektivität zu DHA mit dem Pt/Bi-Katalysator auf 61 % (bei 22 % Umsatz) maximiert werden. Gallezot *et al.* berichteten zwar über eine anfängliche Selektivitäten zu DHA von 80 % mit einem Pt/Bi-Katalysator [161]; dieser deaktiviert jedoch sehr schnell mit der Reaktionszeit im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Gold-Katalysatoren.

7 Abkürzungen und Symbole

Lateinische Symbole

a_p	Partikel-Oberfläche pro Reaktorvolumeneinheit	$[m^2/m^3]$
d	Rührer-Durchmesser	$[cm]$
d_p	Katalysator-Partikel-Durchmesser	$[m]$
D	Molekularer Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
e	Energiezufuhr rate pro Masseinheit	$[m^2/s^3]$
E_A	Aktivierungsenergie	$[J/mol]$
Fr	Froude-Zahl	$[-]$
H_i	Henry-Koeffizient	$[kPa \cdot m^3/mol]$
$k_1 \dots k_6$	Geschwindigkeitskonstante	$\left[l^{(n_i+n_{bi}-1)} / (mol^{(n_i+n_{bi}-1)} \cdot \min \cdot g) \right]$
$k_{01} \dots k_{06}$	Präexponentieller Faktor	$\left[l^{(n_i+n_{bi}-1)} / (mol^{(n_i+n_{bi}-1)} \cdot \min \cdot g) \right]$
$K_1 \dots K_6$	Adsorptionskonstante	$[l/mol]$
k_l	Gas-Flüssig-Stofftransportkoeffizient	$[cm/s]$
$k_l \cdot a$	Volumetrischer Gas-Flüssig-Stofftransportkoeffizient	$[s^{-1}]$
k_s	Flüssig-Fest-Stofftransportkoeffizient	$[cm/s]$
$n_1 \dots n_6$	Teilreaktionsordnung bezüglich Edukt-Konzentration	$[-]$
n_b	Teilreaktionsordnung bezüglich der Base-Konzentration	$[-]$
N	Rührgeschwindigkeit	$[Hz]$
N_P	Newton-Zahl	$[-]$
P	Druck	$[kPa]$
$r_1 \dots r_6$	Reaktionsgeschwindigkeit	$[mol/l/min]$
Re	Reynoldszahl	$[-]$
Sc	Schmidt-Zahl	$[-]$

V	Reaktionsvolumen	$[m^3]$
V_s	Leerrohrgeschwindigkeit des Gases	$[cm/s]$
w	Katalysator-Menge	$[g]$

Griechische Symbole

α_l	Verhältnis chemische Reaktion / Gas-Flüssig-Stofftransport	$[-]$
α_s	Verhältnis chemische Reaktion / Flüssig-Fest-Stofftransport	$[-]$
ϕ_{exp}	Thiele-Modul	$[-]$
ε	Katalysator-Porosität	$[-]$
μ	Viskosität	$[g/cm/s]$
ν	Kinematische Viskosität	$[cm^2/s]$
σ	Oberflächenspannung	$[g/s^2]$
ρ	Dichte der Flüssigkeit	$[g/cm^3]$
ψ	Formfaktor	$[-]$
τ	Katalysator-Tortuosität	$[-]$
ω	Verhältnis Katalysator-Menge / Reaktorvolumen	$[kg/m^3]$

Indices und Abkürzungen

AC	Aktivkohle	
Ads	Adsorption bzw. adsorbiert	
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller	
BP	Black Pearls 2000 (Ruß)	
C	Kohlenstoff	
C_1	Glycerol-Konzentration	$[mol \cdot l^{-1}]$

C ₂	Dihydroxyaceton-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
C _{2al}	Glyceraldehyd-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
C ₃	Glycerinsäure-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
C ₄	Tartronsäure-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
C ₅	Glycolsäure-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
C ₆	Oxalsäure-Konzentration	[mol·l ⁻¹]
CIT	Magnesiumcitrat	
DHA	Dihydroxyaceton	
DP	Deposition-Precipitation (Fällungsmethode)	
DPU	Deposition-Precipitation with Urea (Fällungsmethode mit Harnstoff)	
Gal	Präparationsmethode nach Gallezot	
GLA	Glycerinaldehyd	
GLS	Glycerinsäure	
GLY	Glycerol	
GOS	Glycolsäure	
GS	Gold-Sol-Methode	
GYS	Glyoxylsäure	
HBTS	Hydroxybrenztraubensäure	
HSA	High-Surface-Area	
IMP	Imprägnierungsmethode	
IW	Incipient-Wetness-Methode	
k. A.	Keine Angaben	
Kim	Präparationsmethode nach Kimura	
LM	Lösungsmittel	
Lsg	Lösung	
LSA	Low-Surface-Area	

Me	Metall	
MFC	Mass-Flow-Controller (Massen-Durchflussregler)	
MOS	Mesoxalsäure	
MO _x	Oxidisches Trägermaterial	
MSA	Middle-Surface-Area	
n.b.	nicht bestimmt	
NWG	Nachweisgrenze	
OS	Oxalsäure	
Ox	Oxidativ behandelter Katalysator	
PVA	Polyvinylalkohol	
Red	Reduktiv behandelter Katalysator	
rpm	Rounds per minute (Umdrehung pro Minute), Rührgeschwindigkeit	
RT	Retentionszeit	
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	
<i>S</i>	CeO ₂ -Präparationsmethode nach Stephanopoulos [187]	
<i>T</i>	CeO ₂ -Präparationsmethode nach Trovarelli [188]	
T ₅₀	Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht wird	
t ₅₀	Benötigte Zeit, um 50 % Umsatz zu erreichen	
THPC	Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphoniumchlorid	
TS	Tartronsäure	
U	Umsatz	[%]
V _R	Reaktionsvolumen	

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Eiderdanz in: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff (Hrsg.), *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1993**, 23.
- [2] M. Eissen, J.O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 402.
- [3] R. Busch, T. Hirth, B. Kamm, J. Thoen, *Nach. Chem.* **2005**, *53*, 130.
- [4] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2.
- [5] P. Claus, H. Vogel, *Chem.-Ing.-Techn.* **2006**, *78*, 991.
- [6] S. Claude, *Fett/Lipid* **1999**, *101*, 101.
- [7] K. Hill, *J. Oleo. Sci.* **2001**, *50*, 433.
- [8] *Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.*, <http://www.ufop.de>
- [9] K.-D. Vorlop, T. Willke, U. Prüße, *Veredelung von Zuckern und Polyolen durch Katalysatoren*, ConNeCat Partnering-Event „Katalytische Verfahren zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe“, 25. Januar **2005**, Dechema e.V., Frankfurt am Main.
- [10] Patent JP 5331100, Kao Corp., **1978**.
- [11] Patent JP 168292, Kao Corp., **2004**.
- [12] Patent JP 226842, Kao Corp., **1985**.
- [13] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberger, W. Dilla, R. Karinen, in: *Glycerol*, Ullmann's Encyclopedia, online edition, **2006**.
- [14] Patent EP 0717111 B1, Merck Patent GmbH, **1995**.
- [15] Offenlegungsschrift DE 4341238 A1, Merck Patent GmbH, **1995**.
- [16] S. Varga, R. Bauer, N. Katsikis, D. Hekmat, *Chem.-Ing.-Techn.* **2004**, *76*, 1306.
- [17] K. Sommer, U. Bohlmann, M. Bohnet, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 144.
- [18] H.J. Rehm, *Industrielle Mikrobiologie*, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin **1980**.

- [19] R.N. Perham, G. Michal, A. Jonke, A. Herman, T. van Scheltinga, C. Gölker, S. Fukui, A. Tanaka, H. Uhlig, in: *Enzymes*, Ullmann's Encyclopedia, online edition, **2002**.
- [20] K. Weissermel, H.-J. Arpe, In *Industrial Organic Chemistry*, Pergamon: Oxford, **1991**, Vol. 7.
- [21] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, 147, 145.
- [22] W. Ostwald, *Colloid-Zeitschrift* **1907**, 1, 291.
- [23] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319.
- [24] G.C. Bond, *Catal. Today* **2002**, 72, 5.
- [25] W.A. Bone, R.V. Wheeler, *Trans. Royal Chem. Soc.* **1906**, 206, 1.
- [26] G.C. Bond, *Gold Bull.* **1971**, 5, 11.
- [27] G.C. Bond, P.A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, 6, 102.
- [28] S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal.* **1978**, 55, 178.
- [29] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Lijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [30] M. Haruta, S. Tsuboda, T. Kobayashi, H. Kagehama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, 144, 175.
- [31] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
- [32] SciFinder[®] Scholar 2007, Stichwortsuche "Gold+Catalysis" vom 05.10.2007
- [33] G.R. Bamwenda, S. Tsuboda, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 83.
- [34] Y. Oenal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* **2004**, 223, 122.
- [35] A. Mirescu, U. Prüße, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 11.
- [36] A. Mirescu, U. Pruesse, K.-D. Vorlop, *Proc. 13th Internat. Cong. Catal.*, Paris, Luy **2004**, P5-059.
- [37] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 197, 207.
- [38] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* **1994**, 19, 247.

- [39] N. Thieleke, A. Mirescu, C. Baatz, U. Priesse, IUPAC 1st Int. Conf. Green Sust. Chem. Dresden, 10-15 Sept. **2006**.
- [40] N. Thieleke, M. Aytemir, U. Priesse, IUPAC 1st Int. Conf. Green Sust. Chem. Dresden, 10-15 Sept. **2006**.
- [41] D. T. Thompson, *Top. Catal.* **2006**, 38, 231.
- [42] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319.
- [43] G.C. Bond, P.A. Sermon, *Gold Bull.* **1973**, 6, 102.
- [44] G.J. Hutchings, *Gold Bull.* **2004**, 37, 1.
- [45] M. Haruta, *Cat. Tech.* **2002**, 6, 102.
- [46] T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, M. Haruta, *Chem. Lett.* **1987**, 4, 405.
- [47] F. Moreau, G.C. Bond, A.O. Taylor, *J. Catal.* **2005**, 231, 105.
- [48] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Gold Bull.* **2004**, 33, 41.
- [49] L. Fu, N.Q. Wu, J.H. Yang, F. Qu, D.L. Johnson, M.C. Kung, H.H. Kung, V.P. Dravid, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3704.
- [50] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *GOLD 2003*, Vancouver Sept.-Okt. **2003**.
- [51] Toyota Patent, EP1043059 A1, **2000**.
- [52] J. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, A. Ameiro, J. Fisher, D. Thompsett, R. Holliday, D. Thompson, *Proc. Fuell Cell Symposium*, San Antonio, USA, Nov. **2004**.
- [53] Q. Fu, W. Deng, H. Satsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 3.
- [54] A. Kuperman, M.E. Moir, WO Patent 2005/005032.
- [55] R. Grisel, K.-J. Westrate, A. Gulhoi, B.E. Nieuwenhuys, *Gold Bull.* **2002**, 35, 39.
- [56] V. Plzak, J. Garche, *Eur. Fuell Cell News*, July **2003**, 8.
- [57] M. Lomello-Tafin, A.A. Chaou, F. Morfin, V. Caps, J.L. Rousset, *Chem. Commun.* **2005**, 388.
- [58] G.J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, 96, 292.

- [59] G.J. Hutchings, *Gold Bull.* **1996**, 29, 123.
- [60] G.J. Hutchings, *Catal. Today* **2005**, 100, 55.
- [61] W.D. Provine, P.L. Mills, J.J. Leron, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 191.
- [62] M. Johnson, *BP Frontiers Magazine* **2002**, 4, 12.
- [63] Patent Application WO200158887, Bayer AG, **2001**.
- [64] Patent Application US2001020105, Nippon Shokubai, **2001**.
- [65] A.K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Topics Catal.* **2004**, 29, 95.
- [66] Patent US2004/0176629, Dow Corp., **2004**.
- [67] R. Zhao, D. Ji, G. Lv, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo, *Chem. Commun.* **2004**, 904.
- [68] L.V. Pirutko, A.S. Khatitonov, M.I. Khramov, A.K. Uriate, US Patent 2004158103 A1.
- [69] C.L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today* **2005**, 102-103, 203.
- [70] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett.* **2005**, 99, 181.
- [71] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* **2005**, 102-103, 166-172.
- [72] S. Demirel-Gülen, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B* **2007**, 70, 637.
- [73] F. Shi, Q. Zhang, Y. Ma, Y. He, Y. Deng, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, 127, 4182.
- [74] P. Paredes Olivera, E.M. Patitro, H. Sellers, *Surf. Sci.* **1994**, 313, 25.
- [75] P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058.
- [76] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bull.* **2004**, 37, 181.
- [77] C. Mohr, Dissertation, TU Darmstadt, **2002**.
- [78] P. Claus, *Top. Catal.* 1998, 5, 51-62.
- [79] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 81-126

- [80] P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2766-2775.
- [81] M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *166*, 25-35.
- [82] T. Birchem, C.M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, *Cat. Lett.* **1994**, *29*, 371-378.
- [83] M.A. Vannice, *J. Mol. Catal.* **1990**, *59*, 165-177.
- [84] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catal. Today* **2000**, *61*, 165.
- [85] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 253.
- [86] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552.
- [87] L. Prati, F. Porta, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 199.
- [88] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, *J. Catal.* **2002**, *211*, 464.
- [89] F. Porta, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204-205*, 553.
- [90] C. Bianci, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 231.
- [91] F.W. Lichtenthaler, The Key Sugars of Biomass: Availability, Non-food Uses and Future Development Lines in: Biorefineries – Industrial Processes and Products, Eds. B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Wiley VCH **2006**, Vol. 2, 3-59.
- [92] H.L. Ohrem, Dissertation, TH Aachen, **1995**.
- [93] J. Muzart, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 113.
- [94] S. Ley, A. Madin, in *Comprehensive organic synthesis*, Pergamon: Oxford, **1991**, Vol. 7, 251.
- [95] B. Z. Chang, A. Thompson, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2917.
- [96] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037.
- [97] A.F. Lee, J.J. Gee, H.J. Theyers *Green Chem.* **2000**, *2*, 279.
- [98] M. Caravati, J.D. Grunwaldt, A. Baiker, *Catal Today* **1994**, *19*, 247.
- [99] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *41*, 4538.
- [100] T. Mallat, Z. Bodnar, P. Hug, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *153*, 151.

- [101] R. Anderson, K. Griffin, P. Johnston, P.L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 517.
- [102] H. Fiege, K. Wedemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 783.
- [103] T. Mallat, Z. Bodnar, A. Baiker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 78, 377.
- [104] H. Wu, O. Zhang, Y. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1356.
- [105] C.J. Gia, F.J. Jing, W.D. Hu, M.Y. Huang, Y.Y. Jiang, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, 139.
- [106] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* **1995**, 152, 116.
- [107] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* **2000**, 57, 127.
- [108] P. Gallezot, *Catal. Today* **1997**, 37, 405.
- [109] H.E. van Dam, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* **1987**, 33, 361.
- [110] H.E. van Dam, P. Duijverman, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Appl. Catal.* **1987**, 33, 373.
- [111] J.M.H. Dirks, H.S. Van der Baan, *J. Catal.* **1981**, 67, 1.
- [112] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **2002**, 206, 242.
- [113] M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 313.
- [114] K. Heyns, L. Blazejewicz, *Tetrahedron* **1960**, 9, 67.
- [115] H. Hustede, H.-J. Haberstroh, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online edition **2002**.
- [116] K. Heyns, H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 600.
- [117] K. Heyns, H. Paulsen, G. Ruediger, J. Weyer, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, 11, 285.
- [118] M. Rottenberg, M. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 227, 1073.
- [119] E. Müller, K. Schwabe, *Z. Electrochim. Acta* **1928**, 33, 170.
- [120] T. Mallat, Z. Bodnar, A. Baiker, in: M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier (Eds.), *Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier Amsterdam, **1993**, p. 377.

- [121] J.H.J. Kluytmans, A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, J.C. Schouten, *Catal. Today* **2000**, 57, 143.
- [122] W.P.T. Groenland, A.F.M. van Zundert, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *Report to Glucona* (AVEBE, AKZO), Veendam, the Netherlands, January **1995**.
- [123] G. de Wit, J.J. de Vlieger, A.C. Kock-van Daten, R. Heus, R. Laroy, A.J. van Hengstum, A.P.G. Kieboom, H. van Bekuum, *Carbohydr. Res.* **1981**, 91, 125.
- [124] A.J. van Hengstum, A.P.G. Kieboom, H. van Bekuum, *Starch.* **1984**, 36, 317.
- [125] P. Vinke, H.E. van Dam, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, 55, 147.
- [126] P. Vinke, D. de Wit, A.T.J.W De Goede, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 1.
- [127] Y. Schuurman, B.F.M. Kuster, K. van der Wiele, G.B. Marin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 43.
- [128] J.A.A. van den Tillaart, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* **1994**, 120, 127.
- [129] W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, *Top. Catal.* **2007**, 44, 307.
- [130] W.C. Ketchie, Y.-L. Fang, M.S. Wong, M. Murayama, R.J. Davis, *J. Catal.* **2007**, 250, 94-101.
- [131] L. Guczi, *Catal. Today* **2005**, 101, 53.
- [132] S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal. Today* **2002**, 72, 63.
- [133] D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, 177, 1.
- [134] F. Porta, M. Rossi, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 204-205, 553.
- [135] N. Dimitratos, J. Lopez-Sanchez, D. Lennon, F. Porta, L. Prati, Laura, A. Villa, *Catal. Lett.* **2006**, 108, 147.
- [136] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.* **2003**, 216, 425.
- [137] J. Guzman, S. Carretin, J. C. Fierro-Gonzales, Y. Hao, B. C. Gates, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4778.
- [138] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 57.

- [139] G. Jacobs, S. Ricote, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. Dozier, S. Khalid, E. Rhodus, B. H. Davis *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 229.
- [140] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4066.
- [141] A. Corma, M. Domine, *Chem. Commun.*, **2005**, 4042.
- [142] S. Carretin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2282.
- [143] S. Macauley, B. McNeil, L.M. Harvey, *Crit. Rev. Biotechnol.* **2001**, 21, 1.
- [144] T. Reichstein, A. Gruessner, *Helv. Chim. Acta* **1934**, 17, 311.
- [145] U. Deppenmeier, M. Hoffmeister, C. Prust, *Appl. Microbiol. Biotech.* **2002**, 60, 233.
- [146] F.W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 728.
- [147] H. Husted, H.-J. Haberstroh in: W. Gerhartz, B. Elvers, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A12, Weinheim **1989**, p. 449.
- [148] C. Neuberg, E. Hofmann, *Biochem. Zeitschr.* **1935**, 279, 318.
- [149] L.A. Underkofler, E.I. Fulmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 301.
- [150] Patent US 2948658, Green SR, **1960**.
- [151] D. Heckmat, R. Bauer, J. Fricke, *Bioproc. Biosyst. Eng.* **2003**, 26, 109.
- [152] S.K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2642.
- [153] C. Claret, J.M. Salmon, C. Romieu, A. Bories, *Appl. Mikrobiol. Biotech.* **1994**, 41, 359.
- [154] K. Sattler, *Zeitschr. Allg. Mikrobiol.* **1965**, 5, 136.
- [155] A. Wessel, L. Täuscher, Patent DD 230 713 A3, **1983**.
- [156] S.N. Ruzheinikov, J. Burke, S. Sedelnikova, P.J. Baker, R. Taylor, P.A. Bullough, N.M. Muir, M.G. Gore, D.W. Rice, *Structure* **2001**, 9, 789.
- [157] Y.C. Su, K. Koo, S.L. Yin, *J. Chin. Agr. Chem. Soc.* **1989**, 27, 307.
- [158] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Appl. Catal. A* **1993**, 96, 217.
- [159] Patent DE 4228487 A1, Kao Corp., **1993**.

- [160] H. Kimura, *Appl. Catal. A* **1993**, *105*, 147.
- [161] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A* **1995**, *127*, 165.
- [162] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1329.
- [163] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.A. Attard, G.J. Hutchings, *Top. Catal.* **2004**, *27*, 131.
- [164] G.J. Hutchings, S. Carrettin, P. Landon, J.K. Edwards, D. Enache, D.W. Knight, Y.-J. Xu, A.F. Carley, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 223.
- [165] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 696.
- [166] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *256*, 21.
- [167] N. Dimitratos, A. Villa, C.L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, *Appl. Catal. A* **2006**, *311*, 185.
- [168] F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* **2004**, *224*, 397.
- [169] N. Dimitratos, L. Prati, *Gold Bull.* **2005**, *38*, 73.
- [170] L. Prati, G. Marta, *Gold Bull.* **1999**, *32*, 96.
- [171] F. Porta, L. Prati, *Rec. Res. Dev. Vac. Sci. Techn.* **2003**, *4*, 99.
- [172] G. Martra, L. Prati, C. Manfredotti, S. Biella, M. Rossi, S. Coluccia, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5453.
- [173] S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 131.
- [174] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson in: *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series Vol. 6, G.J. Hutchings (Ed.), Imperial College Press, **2006**, 72.
- [175] J.-D. Grunwaldt, C. Kierner, C. Wogerbauer, A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, *181*, 223.
- [176] J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, *186*, 458.
- [177] A. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 1684.
- [178] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 62.

- [179] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7634.
- [180] C.-K. Chang, Y.-J. Chen, C.-T. Yeh, *Appl. Catal. A* **1998**, 174, 13.
- [181] F. Moreau, G.C. Bond, *Appl. Catal. A* **2006**, 302, 110.
- [182] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 1.
- [183] A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Today* **2002**, 72, 59.
- [184] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, 51, 53.
- [185] C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Ho, K.H. Kung, *Appl. Catal. A* **2002**, 232, 159.
- [186] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 256, 278.
- [187] Y. Lue, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **2000**, 27, 179.
- [188] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* **1998**, 178, 299.
- [189] G.C. Bond, *Surf. Sci.* **1985**, 256, 966.
- [190] G.C. Bond in: *Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces*, E.G. Derouane, A.A. Lucas, Eds, Plenum, New-York, **1976**.
- [191] T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R.P. Andres, *Phys. Rev. B* 13 (1990) 8548.
- [192] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, 15, 189.
- [193] P. Claus, *Vorlesung Heterogene Katalyse*, TU Darmstadt, **2003**.
- [194] J.H.J. Kluytmans, B.G.M. van Wachem, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 2051.
- [195] P. Claus, *Vorlesung im Rahmen des Südwestdeutschen ConNeCat-Katalyse-Lehrverbundes*, TU Kaiserslautern, **2004**.
- [196] H. Yagi, F. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1975**, 14, 488.
- [197] R.V. Chaudhari, P.L. Mills, *Catal. Today* **1997**, 37, 367.
- [198] Y. Sano, N. Yamaguchi, T. Adachi, *J. Chem. Eng. Jap.* **1974**, 4, 255.
- [199] G.M. Marrone, D.J. Kirwan, *AIChE Journal* **1985**, 32, 523.

- [200] P. Sykes, A. Gomezplata, *Can. J. Chem. Eng.* **1967**, 45, 189.
- [201] E. Rischbieter, A. Schumpe, V. Wunder, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 809.
- [202] I. Kutsche, G. Gildehaus, D. Schuller, A. Schumpe, *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29, 286.
- [203] J. Voigt, V. Hecht, K. Schügerl, *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 35, 1317.
- [204] H. Haario, *ModEst 6.0 user's guide*, Profmath Oy, Helsinki, **2001**.
- [205] J. Faber, M. A. Seitz, M. H. Müller *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 37, 903.
- [206] C. L. Bianchi, S. Biella, A. Gervasini, L. Prati, M. Rossi *Catal. Lett.* **2003**, 85, 91.
- [207] M. M. Natile, G. Boccaletti, A. Glisenti *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6272.

9 Anhang

A1 Tabellarische Messprotokolle der einzelnen Versuche

Im Folgenden sind die Versuchsergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden, tabellarisch aufgelistet. Angegeben sind jeweils die Reaktionsbedingungen sowie die Abbildungen, in denen diese experimentellen Daten dargestellt sind.

Katalysator: Au-1/BP-GS	Abbildung: 5.1.1, 5.1.2			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500				
	NaOH/Glycerol [mol/mol]			
	0	1	2	4
t [min]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]
0	150,3	153,4	156,2	149,0
15	149,6	109,2	100,0	84,8
30	142,8	86,5	69,2	35,2
45	143,9	71,4	38,8	8,0
60	146,5	59,8	24,5	1,3
90	152,9	53,9	16,6	0,5
120	150,7	49,6	12,2	0,3
150	156,7	51,0	10,6	0,3
180	149,6	52,1	9,5	0,0
r_o [mmol/min/g_{Katalysator}]	0,2	3,3	4,1	4,7

Katalysator: Au-1/BP-GS	Abbildung: 5.1.3			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500				
	NaOH/Glycerol [mol/mol]			
	1		2	
t [min]	S _{TA} [%]	S _{GLA} [%]	S _{TA} [%]	S _{GLA} [%]
15	18,4	60,3	7,4	54,1
30	15,7	60,8	7,5	55,3
45	15,4	61,8	10,6	56,1
90	16,5	60,3	12,1	55,1
120	16,6	60,3	11,7	52,4
150	17,0	59,7	12,6	51,9
180	18,4	60,3	13,2	52,3

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.4
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500		
NaOH/Glycerol [mol/mol]		
4		
t [min]	S_{TA} [%]	S_{GLA} [%]
0,5	6,6	68,2
1,0	6,6	68,3
2,0	29,2	48,3
3,0	40,6	36,7
3,5	48,7	28,3
4,0	52,4	24,4
4,5	54,8	21,7
5,0	56,9	19,7
5,5	59,4	16,9
6,0	61,1	15,5
7,0	62,9	13,0
8,0	63,6	11,9
9,0	65,1	10,6
10,0	65,1	9,9
11,0	66,3	8,7
12,0	66,3	8,7
13,0	67,7	7,2
14,0	67,3	7,1

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.5
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l NaOH/Gly = 2 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500		
m_{Katalysator} [g]	r_o [mol/h]	Gly/Au [mol/mol]
2,810	0,40	1500
1,688	0,38	2500
1,500	0,30	2800
1,200	0,15	3500
0,844	0,09	5000
0,422	0,09	10000
0,211	0,08	20000

	Temperatur [°C] (Abbildung 5.1.7 Fortsetzung)				
	25	40	60	80	100
t [min]	lnC _{Gly} [mol/l]	lnC _{Gly} [mol/l]	lnC _{Gly} [mol/l]	lnC _{Gly} [mol/l]	lnC _{Gly} [mol/l]
40	—	—	—	—	—
45	0,36	0,09	-0,86	—	—
60	0,34	-0,08	-1,32	—	—
90	0,26	-0,55	-1,72	—	—
120	0,12	-1,09	—	—	—
150	0,09	-1,61	—	—	—
180	-0,01	-2,11	—	—	—

Katalysator: Au-1/BP-GS			Abbildung: 5.1.8, 5.1.9			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 3500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol		rpm= 1500		
T [°C]	60				40	
P [bar]	4	6	8	10	6	10
t [min]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]
0	153,8	153,2	154,0	156,2	151,4	152,7
15	124,1	111,8	91,6	122,5	—	138,0
30	93,8	77,2	59,3	69,2	120,2	126,8
45	59,6	33,6	24,6	38,8	105,9	100,3
60	24,0	17,7	8,5	24,5	88,4	85,4
90	6,7	2,7	1,7	16,6	56,0	53,1
120	1,2	0,6	0,6	12,2	33,5	30,9
150	0,0	0,0	0,4	10,6	21,3	18,4
180	0,0	0,0	0,0	9,5	9,7	11,2

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.10		
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C
Rührgeschwindigkeit [rpm]				
	500	1000	1500	2000
t [min]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]
0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	—	—	20,2	—
5	—	—	13,8	—
10	—	—	24,8	—
15	1,4	52,0	—	64,9
20	—	—	64,5	—
30	0,9	62,6	87,6	77,5
40	—	—	86,7	—
45	7,0	88,6	—	94,5
50	—	—	95,2	—
60	14,4	95,5	97,6	99,9
90	16,8	98,7	99,5	99,5
120	25,5	99,8	99,8	99,9
150	35,4	99,9	100,0	100,0
180	22,5	99,9	100,0	100,0

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.12		
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C
Rührer				
	Propeller-Typ I	Gaseintragsrührer	Propeller-Typ II	
t [min]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	
0	158,0	151,2	151,5	
5	138,9	—	—	
10	122,5	—	—	
15	—	76,2	51,6	
20	58,4	-	—	
30	20,7	27,7	22,8	
40	22,4	—	—	
45	—	4,8	6,4	
50	8,1	—	—	
60	4,1	1,2	1,6	
90	0,9	0,4	0,3	
120	0,3	0,0	0,2	
150	0,0	0,0	0,0	
180	0,0	0,0	0,0	

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.13, 5.1.15			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C
Propeller-Typ I					
Produkt-Konzentration [mg/ml]					
t [min]	OS	TS	GLS	DHA	GOS
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1,6	2,9	16,7	0,0	4,3
5	0,8	1,4	8,4	0,0	2,9
10	0,7	2,7	25,9	0,0	5,2
15	1,1	5,4	46,2	3,7	7,7
20	1,1	6,1	44,0	3,3	6,5
30	2,3	14,2	81,0	6,1	11,0
40	2,7	16,3	87,1	6,8	11,5
45	4,9	30,3	117,6	9,0	16,2
50	5,6	35,6	118,4	9,4	17,0
60	6,1	38,0	107,5	9,0	15,9
90	1,6	2,9	16,7	0,0	4,3
120	0,8	1,4	8,4	0,0	2,9
150	0,7	2,7	25,9	0,0	5,2
180	1,1	5,4	46,2	3,7	7,7

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.14, 5.1.15			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C
Propeller-Typ II					
Produkt-Konzentration [mg/ml]					
t [min]	OS	TS	GLS	DHA	GOS
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	3,3	16,3	73,1	6,3	19,3
30	4,8	21,9	97,2	8,8	23,0
45	5,5	26,6	108,3	9,8	23,8
60	6,0	30,0	107,8	10,1	24,2
90	7,6	38,8	102,4	10,0	24,6
120	8,6	45,6	92,8	9,9	24,5
150	9,2	48,7	78,5	9,6	22,9
180	11,5	58,6	73,7	10,0	24,3

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.17, 5.1.18			
V _r = 100 ml Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C		rpm= 1500
[GLS] ₀ = 0,2 mol/l					
Konzentration [mol/l]					
t [min]	GLS	MOS	OS	TS	C ₀ -Σ(Produkte)
0	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,08	0,01	0,02	0,09	0,00
30	0,05	0,01	0,03	0,12	0,00
45	0,04	0,01	0,03	0,13	0,00
60	0,02	0,01	0,03	0,13	0,02
90	0,01	0,01	0,03	0,13	0,02
120	0,01	0,01	0,04	0,14	0,00
150	0,01	0,01	0,04	0,15	0,01
180	0,02	0,01	0,04	0,16	-0,03

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.17, 5.1.19, 5.1.20			
V _r = 100 ml Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500	
[GLS] ₀ = 0,4 mol/l					
Konzentration [mol/l]					
t [min]	GLS	MOS	OS	TS	C ₀ -Σ(Produkte)
0	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,11	0,01	0,04	0,13	0,13
30	0,08	0,01	0,05	0,12	0,17
45	0,04	0,00	0,05	0,14	0,18
60	0,02	0,00	0,05	0,15	0,18
90	0,01	0,00	0,06	0,14	0,20
120	0,00	0,00	0,06	0,16	0,19
150	0,00	0,01	0,07	0,18	0,15
180	0,00	0,00	0,07	0,19	0,15

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.17, 5.1.19, 5.1.20			
V _r = 100 ml	Gly/Au = 2500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500	
[GLS] ₀ = 0,65 mol/l					
Konzentration [mol/l]					
t [min]	GLS	MOS	OS	TS	C ₀ -Σ(Produkte)
0	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,16	0,01	0,07	0,15	0,27
30	0,10	0,01	0,08	0,18	0,28
45	0,05	0,01	0,08	0,18	0,33
60	0,03	0,00	0,09	0,20	0,33
90	0,02	0,00	0,09	0,21	0,32
120	0,01	0,00	0,10	0,21	0,32
150	0,01	0,00	0,10	0,21	0,32
180	0,00	0,00	0,11	0,22	0,31

Katalysator: Au/BP, Au/MgO, Au/Vulcan		Abbildung: 5.1.21			
$V_r = 100 \text{ ml}$	$C_0 = 0,3 \text{ mol/l}$	Gly/Au = 3500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol	$P_{O_2} = 10 \text{ bar}$	$T = 60 \text{ °C}$	rpm = 1500
Katalysator					
		Au/MgO	Au/Vulcan	Au/BP	
t [min]		C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	
0		30,3	29,8	30,3	
15		11,2	6,3	5,6	
30		7,9	6,0	3,1	
45		6,2	5,8	1,9	
60		5,5	5,7	0,9	
75		4,7	5,4	0,6	
105		4,5	5,3	0,1	
150		4,4	4,6	0,1	
180		4,2	4,0	0,1	

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.22			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500 NaOH/Gly = 2 mol/mol					
THPC-Menge [ml]					
	0	5	15	20	50
t [h]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]
0,00	146,4	152,7	146,0	152,7	152,9
0,25	146,4	137,9	95,0	97,1	66,7
0,50	146,4	126,8	53,5	63,2	23,3
0,75	146,4	100,3	31,4	34,2	7,5
1,00	146,4	85,4	23,8	15,2	2,7
1,50	146,4	53,1	21,0	7,2	0,0
2,00	146,4	30,8	17,8	3,2	0,0
2,50	146,4	18,4	15,4	2,0	0,0
3,00	146,4	11,2	15,2	0,4	0,0

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.23		
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500 NaOH/Gly = 2 mol/mol				
NaOH-Konzentration [mol/l]				
	0	0,2	0,5	1
t [h]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]
0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
0,25	18,6	10,5	83,1	67,3
0,50	13,1	18,6	92,6	81,6
0,75	9,3	36,3	95,5	90,2
1,00	10,3	46,3	96,9	91,5
1,50	8,3	66,9	97,6	92,4
2,00	15,5	81,0	98,0	93,7
2,50	23,0	88,8	98,3	93,8
3,00	34,9	93,2	98,1	93,9

Katalysator: Au-1/BP-GS		Abbildung: 5.1.25, 5.1.26		
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l Gly/Au = 3500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500				
Immobilisierungszeit des Gold-Sols [h]				
	0	1	48	120
t [min]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]
0	156,2	151,2	152,0	152,5
15	122,5	105,7	70,8	72,3
30	69,2	53,2	30,4	33,9
45	38,8	22,2	7,2	11,3
60	24,5	6,0	1,7	2,3
90	16,6	2,4	0,5	0,8
120	12,2	0,9	0,0	0,0
150	10,6	0,7	0,0	0,0
180	9,5	0,3	0,0	0,0
r ₀ [mol/h/g _{Katalysator}]	0,18	0,23	0,36	0,37

Katalysator: Au-1/BP-GS	Abbildung: 5.1.27				
	Rührzeit des Gold-Sols [h]				
	0,16	1	5	24	48
d_{Au} [nm]	3,28	3,86	4,99	4,76	7,26
Standard-Abweichung [nm]	1,04	1,02	1,89	1,99	3,28

Katalysator: Au-1/BP-GS	Abbildung: 5.1.34			
V _r = 100 ml C ₀ = 1,5 mol/l		Gly/Au = 3500 mol/mol NaOH/Gly = 2 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	rpm= 1500
Recyclingsversuche				
	60 °C, 1. Reaktion	60 °C, 2. Reaktion	25 °C, 1. Reaktion	25 °C, 2. Reaktion
t [min]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]	C_{Gly} [mg/ml]
0	149,5	144,1	175,5	134,9
15	10,9	12,3	116,8	80,9
30	1,6	2,1	83,4	51,1
45	0,4	0,4	51,1	25,7
60	0,3	0,0	29,8	11,8

Recyclingsversuche (Abb. 5.1.34 Fortsetzung)				
60 °C, 1. Reaktion		60 °C, 2. Reaktion		40 °C, 1. Reaktion
				40 °C, 2. Reaktion
t [min]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]
90	0,0	0,0	11,7	2,6
120	0,0	0,0	7,6	0,6
150	0,0	0,0	4,5	0,2
180	0,0	0,0	3,1	0,0

Katalysator: Au-1/BP-GS			Abbildung: 5.1.37			
V _r = 100 ml NaOH/Gly = 2 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500						
Gly/Au = 3500 [mol/mol]						
Konzentration [mol/l]						
t [min]	Gly	GLA	GOS	DHA	OS	TS
0	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	1,09	0,26	0,10	0,07	0,01	0,03
30	0,75	0,48	0,10	0,07	0,03	0,03
45	0,42	0,61	0,22	0,19	0,04	0,10
60	0,27	0,67	0,23	0,21	0,06	0,13
90	0,18	0,64	0,20	0,22	0,06	0,13
120	0,13	0,71	0,22	0,25	0,07	0,15
150	0,11	0,74	0,26	0,26	0,08	0,16
180	0,10	0,73	0,25	0,26	0,08	0,16

Katalysator: Au-1/BP-GS			Abbildung: 5.1.38			
V _r = 100 ml NaOH/Gly = 2 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500						
Gly/Au = 2500 [mol/mol]						
Konzentration [mol/l]						
t [min]	Gly	GLA	GOS	DHA	OS	TS
0	1,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	1,48	0,08	0,04	0,00	0,01	0,01
30	0,21	0,41	0,08	0,04	0,01	0,05
45	0,04	0,82	0,15	0,08	0,03	0,14
60	0,00	1,11	0,21	0,10	0,05	0,25
90	0,00	1,12	0,22	0,10	0,06	0,30
120	0,00	1,01	0,21	0,10	0,07	0,32
150	1,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
180	1,48	0,08	0,04	0,00	0,01	0,01

Katalysator: Au-1/BP-GS			Abbildung: 5.1.39			
V _r = 100 ml Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500						
NaOH/Gly = 1 [mol/mol]						
Konzentration [mol/l]						
t [min]	Gly	GLA	GOS	DHA	OS	TS
0	1,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	1,19	0,30	0,11	0,00	0,02	0,08
30	0,94	0,45	0,14	0,04	0,04	0,10
45	0,78	0,56	0,17	0,05	0,04	0,12
120	0,54	0,64	0,19	0,05	0,05	0,15
150	0,55	0,67	0,20	0,06	0,06	0,16
180	0,57	0,67	0,21	0,06	0,06	0,17

Katalysator: Au-1/BP-GS			Abbildung: 5.1.40			
V _r = 100 ml Gly/Au = 3500 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500						
NaOH/Gly = 2 [mol/mol]						
Konzentration [mol/l]						
t [min]	Gly	GLA	GOS	DHA	OS	TS
0	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	1,09	0,26	0,10	0,07	0,01	0,03
30	0,75	0,48	0,10	0,07	0,03	0,03
45	0,42	0,61	0,22	0,19	0,04	0,10
60	0,27	0,67	0,23	0,21	0,06	0,13
90	0,18	0,64	0,20	0,22	0,06	0,13
120	0,13	0,71	0,22	0,25	0,07	0,15
150	0,11	0,74	0,26	0,26	0,08	0,16
180	0,10	0,73	0,25	0,26	0,08	0,16

Katalysator: Au-1/C-GS		Abbildung: 5.2.1			
V _r = 150 ml Gly/Au = 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C	rpm= 500
Kohlenstoff-Träger					
AC-NSX1G		AC-NSX1	AC-NSXU	Ruß-BP	AC-NSXP
t [min]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	39,8	13,2	13,0	9,7	6,3
1,0	69,3	32,0	26,9	16,6	12,2
1,5	96,0	62,0	42,9	26,6	16,0
2,0	96,8	90,3	62,7	34,9	23,1
3,0	100,0	96,3	81,0	54,3	39,5
4,0	100,0	99,2	94,0	67,9	55,7

Katalysator: Au-1/C-GS				Abbildung: 5.2.2					
V _r = 150 ml Gly/Au = 2460 mol/mol				P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 500	
Kohlenstoff-Träger									
NSX1G		NSXU		NSX1		NSXP		BP	
U _{Gly} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLA} [%]
39,8	52,8	13,0	39,1	13,2	41,5	6,3	38,4	13,3	33,0
69,3	54,2	26,9	43,1	32,0	45,0	12,2	38,7	24,5	32,4
96,0	57,1	42,9	45,5	62,0	47,7	15,9	39,7	35,9	32,5
96,8	57,8	62,7	47,7	90,3	50,1	23,1	42,3	46,2	33,1
100,0	56,8	81,0	56,2	96,3	52,5	39,5	46,2	70,0	34,8
100,0	55,1	94,0	50,9	99,2	47,6	55,7	48,8	81,6	36,4
—	—	96,2	51,8	—	—	—	—	87,9	36,3
—	—	98,8	51,5	—	—	—	—	89,6	36,4
—	—	99,6	50,6	—	—	—	—	90,7	36,6

Katalysator: Au-1/C-GS				Abbildung: 5.2.3					
V _r = 150 ml Gly/Au = 2460 mol/mol				P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 500	
Kohlenstoff-Träger									
BP		NSXU		NSX1		NSX1G		NSXP	
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
13,3	29,9	13,0	21,8	13,2	23,8	39,8	15,7	6,3	23,1
24,5	29,5	26,9	21,3	32,0	22,6	69,3	15,3	12,2	24,9
35,9	28,4	42,9	20,9	62,0	19,8	96,0	13,0	15,9	25,3
46,2	27,8	62,7	19,3	90,3	18,5	96,8	12,4	23,1	23,6
70,0	25,9	81,0	20,3	96,3	15,6	100,0	12,3	39,5	21,7
81,6	24,4	94,0	17,0	99,2	22,4	100,0	13,1	55,7	20,3
87,9	24,2	96,2	15,8	—	—	—	—	6,3	23,1
89,6	23,9	98,8	15,5	—	—	—	—	—	—
90,7	23,5	99,6	15,8	—	—	—	—	—	—

Katalysator: Au-1/C-GS			Abbildung: 5.2.4, 5.2.5			
V _r = 150 ml Gly/Au = 2460 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 500						
Kohlenstoff-Träger						
AC				BP		
t [h]	U [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]
0,5	1,8	35,9	32,0	5,2	34,4	23,4
1,0	5,0	28,8	36,7	10,2	34,1	24,8
1,5	9,7	29,7	37,0	12,2	33,1	25,3
2,0	10,2	27,3	37,6	16,7	32,9	26,2
3,0	20,4	25,0	40,9	23,7	31,5	28,2
4,0	29,8	23,5	43,6	30,9	29,3	30,3
5,0	40,5	22,1	45,7	32,9	27,4	32,4
6,0	51,5	20,9	46,6	42,1	26,4	33,8
7,0	59,5	20,2	47,6	47,3	25,0	35,9
8,0	66,8	19,7	48,3	57,1	23,6	37,4
9,0	73,9	19,4	49,1	69,1	22,8	38,7
10,0	80,2	19,1	49,5	78,8	21,8	39,7

Katalysator: Au-1/AC-NSXU				Abbildung: 5.2.6, 5.2.8, 5.2.9					
V _r = 150 ml		Gly/Au = 2460 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 500							
Katalysator-Präparationsmethode									
GS-THPC				GS-PVA			Gal		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]
0,5	13,0	21,8	39,1	9,9	23,9	37,6	1,9	21,5	47,4
1,0	26,9	21,3	43,1	16,7	23,3	39,5	4,6	22,2	45,5
1,5	42,9	20,9	45,5	25,5	22,8	40,9	6,6	23,5	45,5
2,0	62,7	19,3	47,7	33,3	22,2	42,4	7,5	22,5	48,2
2,5	81,0	20,3	56,2	41,0	21,6	43,2	9,6	20,5	48,4
3,0	94,0	17,0	50,9	46,3	20,9	44,3	13,7	21,3	50,1
3,5	—	—	—	51,1	20,5	45,1	—	—	—
4,0	—	—	—	—	—	—	16,7	20,1	51,7
5,0	96,2	15,8	51,8	62,4	19,6	47,1	21,2	19,4	53,2
6,0	98,8	15,5	51,5	67,8	18,9	48,3	27,3	18,6	55,3
7,0	99,6	15,8	50,6	72,4	18,4	49,2	31,8	18,1	56,1
8,0	—	—	—	—	—	—	36,7	17,6	56,9

Katalysator: Au-1/AC-NSXU-GS				Abbildung: 5.2.11, 5.2.12		
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 500
Gly/Au mol/mol						
2460				20000		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]
0,5	13,0	21,8	39,1	5,0	0,0	54,6
1,0	26,9	21,3	43,1	20,7	26,1	41,3
1,5	42,9	20,9	45,5	35,8	27,5	42,8
2,0	62,7	19,3	47,7	55,3	25,9	44,4
2,5	81,0	20,3	56,1	73,4	25,8	45,7

t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]
3,0	94,0	17,0	50,9	85,4	24,6	47,2
5,0	96,2	15,8	51,8	90,0	24,5	49,0
6,0	98,8	15,5	51,5	91,2	24,6	48,9
7,0	99,6	15,8	50,6	92,8	24,3	49,0

Katalysator: Au-1/NSXU-GS			Abbildung: 5.2.13, 5.2.14			
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 500
Gly/Au mol/mol						
2460				20000		
t [h]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{GLS} [mg/ml]	C _{DHA} [mg/ml]	C _{Gly} [mg/ml]	C _{GLS} [mg/ml]	C _{DHA} [mg/ml]
0,0	135,3	0,0	0,0	136,3	0,0	0,0
0,5	108,8	8,0	3,8	118,3	2,6	0,0
1,0	85,2	16,6	6,9	94,1	8,3	4,4
1,5	62,2	25,1	9,8	65,1	18,5	10,1
2,0	38,4	36,8	12,7	44,9	30,0	14,8
2,5	18,4	47,6	14,6	26,2	39,9	19,1
3,0	5,5	53,5	15,2	14,0	46,8	20,7
4,0	3,4	61,9	16,0	—	51,5	22,5
5,0	1,1	63,9	16,4	—	54,6	24,3
6,0	0,4	63,3	16,8	9,3	60,4	25,7
7,0	—	—	—	8,2	61,8	26,4

Katalysator: Pt-5/Bi-1/BP-Kim			Abbildung: 5.2.15, 5.2.16		
V _r = 150 ml Gly/Au= 850 mol/mol P _{O2} = 10 bar			T= 60 °C rpm= 500		
Mit NaOH			Ohne NaOH		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	
1,0	—	—	8,0	53,8	
1,5	54,0	3,4	1,5	54,2	
2,0	76,0	2,8	3,1	53,0	
3,0	99,2	2,6	10,5	53,5	
4,0	99,7	2,4	21,2	52,8	

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal			Abbildung: 5.2.17 A		
V _r = 150 ml Gly/Au = 850 mol/mol			P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C rpm= 1500	
Ohne Base					
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]
7,4	64,0	17,3	14,7	4,0	0,0
11,4	64,8	13,3	17,5	4,4	0,0
10,7	64,2	9,8	19,7	5,2	1,1
16,1	63,0	8,4	21,3	5,4	1,9
21,9	61,4	5,2	23,2	7,2	2,9
27,2	62,4	6,2	22,2	6,8	2,3
7,5	64,0	17,3	14,7	4,0	0,0
11,4	64,9	13,3	17,5	4,4	0,0
10,7	64,2	9,8	19,7	5,1	1,1

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal			Abbildung: 5.2.17 B		
V _r = 150 ml Gly/Au = 850 mol/mol			P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C rpm= 1500
pH= 4					
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]
4,3	61,1	8,6	13,5	0,0	7,8
11,0	59,8	16,8	12,0	5,8	5,7
15,6	58,5	14,8	12,5	7,8	6,4
19,8	57,5	14,1	13,8	8,2	6,5
22,1	52,7	10,6	14,1	9,8	12,9
28,8	36,5	7,5	26,4	2,4	10,7

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal			Abbildung: 5.2.17 C		
V _r = 150 ml Gly/Au = 850 mol/mol			P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
pH= 7					
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]
10,1	50,3	23,1	22,3	4,3	0,0
11,8	48,9	17,0	27,7	6,3	0,0
16,1	46,6	14,2	31,5	7,6	0,0
18,3	45,8	12,3	33,8	8,1	0,0
23,6	40,5	10,3	36,6	9,4	0,0
26,2	36,1	8,5	38,7	9,5	3,6

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal			Abbildung: 5.2.17 D		
V _r = 150 ml Gly/Au = 850 mol/mol			P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
pH= 11					
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]
40,7	6,8	9,9	71,8	6,7	4,8
60,6	4,8	8,0	78,2	7,9	1,1
82,6	3,7	6,7	67,1	10,0	1,0
93,7	3,8	6,4	63,3	13,0	2,4
99,4	3,6	5,7	56,5	19,5	5,1
98,9	3,6	5,2	50,7	23,5	7,8

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal		Abbildung: 5.2.18		
V _r = 150 ml	Gly/Au = 850 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
Glycerol-Umsatz [%]				
t [h]	pH= 11	pH= 7	pH= 4	Ohne Base
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	40,7	10,1	10,2	7,5
1,0	60,6	11,8	13,0	11,4
1,5	82,6	16,1	16,6	10,8
2,0	93,7	18,3	19,5	16,1
3,0	99,4	23,6	—	27,2
4,0	98,9	26,2	28,1	22,0

Katalysator: Pt-8/Bi-3/BP-Gal			Abbildung: 5.2.19, 5.2.20				
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C	rpm= 500
Glycerol-Anfangskonzentration [mol/l]							
3			1,5		1		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	
0,5	9,2	65,7	4,3	61,1	10,2	60,0	
1,0	13,8	62,6	10,9	59,8	13,0	59,6	
1,5	18,6	60,1	15,5	58,5	16,6	58,6	
2,0	22,2	59,1	19,8	57,5	19,5	57,7	
3,0	29,5	55,9	22,1	52,7	—	51,7	
4,0	34,6	53,4	28,8	36,9	28,0	51,3	

t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
5,0	—	49,5	—	—	30,1	50,3
6,0	41,5	47,9	—	—	32,2	49,2
7,0	43,6	46,8	—	—	33,9	60,0
8,0	46,6	65,7	—	—	36,7	59,6

Katalysator: Me/BP			Abbildung: 5.2.21	
V _r = 150 ml	Gly/Au = 850 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator				
Au-8/BP			Au-8/Bi-3/BP	
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
0,25	0,5	33,6	—	—
0,50	2,9	34,0	5,3	34,4
1,00	8,2	32,7	10,2	34,1
1,50	15,3	30,5	12,2	33,1
2,00	25,1	28,5	16,7	32,9
3,00	48,8	25,9	23,7	31,5
4,00	71,7	23,9	31,0	29,3
5,00	71,3	22,9	33,0	27,4
6,00	83,5	22,3	42,1	26,4
7,00	91,8	21,7	47,3	25,0
8,00	96,8	21,3	57,2	23,6
9,00	—	—	69,1	22,8
10,00	—	—	78,9	21,8

Katalysator: Me/AC			Abbildung: 5.2.22	
V _r = 150 ml	Gly/Au = 850 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator				
Au-8/AC			Au-8/Bi-3/AC	
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
0,5	1,8	35,9	0,4	40,8
1,0	5,0	28,8	0,3	36,4
1,5	9,7	29,7	—	30,4
2,0	10,2	27,3	3,6	26,3

Au-8/AC			Au-8/Bi-3/AC	
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
3,0	20,4	25,0	7,1	26,8
4,0	29,8	23,5	12,7	26,3
5,0	40,5	22,1	21,6	26,1
6,0	51,5	20,9	35,8	25,6
7,0	59,5	20,2	55,0	25,0
8,0	66,8	19,7	69,4	24,7
9,0	74,0	19,4	79,1	24,5
10,0	80,2	19,1	85,5	40,8

Katalysator: Me/BP		Abbildung: 5.2.23 A		
V _r = 150 ml	Gly/Au = 850 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
Katalysator				
Au-1/Pt-0,5/BP		Au-1/BP		Pt-0,5/BP
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,5	17,2	9,8	0,9	
1,0	37,9	16,6	0,1	
1,5	54,9	26,6	2,1	
2,0	76,1	34,8	3,2	
3,0	82,2	54,3	4,7	
4,0	96,8	67,9	5,6	

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/BP				Abbildung: 5.2.23 B		
V _r = 150 ml	Gly/Au = 850 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500		
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
17,2	40,3	22,5	1,7	1,9	24,8	7,3
37,9	39,0	25,1	1,7	1,5	24,1	6,2
54,9	36,0	28,8	2,0	1,4	23,0	5,5
76,1	34,3	32,0	2,5	1,3	21,7	4,5
82,2	29,8	36,3	4,4	1,3	19,5	4,2
96,8	28,2	35,4	8,3	1,9	18,0	3,4

Katalysator: Au-1/BP				Abbildung: 5.2.23 C		
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
9,7	30,8	32,7	5,7	6,6	21,2	2,9
16,6	30,7	31,8	6,0	6,1	22,6	1,9
26,6	30,2	31,6	6,1	5,8	23,2	2,0
34,9	29,4	31,9	6,6	5,7	23,6	1,6
54,3	27,9	32,9	6,9	5,7	23,7	1,3
67,9	27,2	33,8	7,3	5,7	23,0	1,3

Katalysator: Pt-0,5/BP				Abbildung: 5.2.23 D		
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
0,1	38,7	30,8	3,8	0,0	22,0	2,8
2,1	39,1	31,0	3,2	0,0	22,7	1,9
3,2	37,2	31,0	3,1	0,0	23,8	2,2
4,7	36,3	32,4	2,9	0,0	23,2	1,9
5,6	34,4	34,4	2,6	0,8	23,0	1,4
7,6	31,6	36,7	2,3	0,8	23,5	1,5

Katalysator: Me/AC		Abbildung: 5.2.24 A	
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol	
		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C rpm= 1500
Katalysator			
Au-1/Pt-0,5/AC		Au-1/AC	Pt-0,5/AC
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]
0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	27,0	13,0	12,7
1,0	55,9	26,9	17,2
1,5	84,4	43,0	21,0
2,0	84,4	62,7	24,5
2,5	96,2	81,1	30,0

	Au-1/Pt-0,5/AC	Au-1/AC	Pt-0,5/AC
t [h]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]
3,0	98,7	94,0	34,1
5,0	98,8	96,2	38,2
6,0	89,8	98,8	41,5
7,0	88,8	99,6	—

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC				Abbildung: 5.2.24 B		
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
U_{Gly} [%]	S_{DHA} [%]	S_{GLS} [%]	S_{TS} [%]	S_{OS} [%]	S_{GOS} [%]	S_{GYS} [%]
27,0	40,5	26,1	1,8	1,7	22,3	5,7
55,9	37,1	29,2	2,2	1,8	21,6	5,5
84,4	33,6	32,9	3,1	1,8	21,1	4,9
84,4	30,9	34,9	4,9	1,9	18,9	5,1
96,2	28,0	34,4	8,8	2,1	18,1	5,5
98,7	25,1	34,4	10,7	2,4	18,6	5,1
98,8	9,6	37,5	16,6	3,5	21,5	7,0
100,0	6,2	38,0	18,7	4,8	22,1	5,9
100,0	5,9	35,7	20,3	4,8	22,0	6,9

Katalysator: Au-1/AC				Abbildung: 5.2.24 C		
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
U_{Gly} [%]	S_{DHA} [%]	S_{GLS} [%]	S_{TS} [%]	S_{OS} [%]	S_{GOS} [%]	S_{GYS} [%]
13,0	21,8	39,1	11,1	4,4	18,5	5,1
26,9	21,3	43,1	9,4	3,1	16,4	4,0
43,0	21,0	45,5	8,5	2,2	16,0	2,9
62,7	19,4	47,7	8,8	2,1	15,4	2,4
94,0	17,0	51,0	9,8	1,9	13,5	2,0
96,2	15,8	51,8	11,5	1,9	12,1	1,9
98,8	15,5	51,5	12,2	2,0	12,0	1,8
99,6	15,9	50,6	12,8	2,0	11,9	1,8

Katalysator: Pt-0,5/AC				Abbildung: 5.2.24 D		
V _r = 150 ml		Gly/Au = 850 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 1500
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
27,0	40,5	26,1	1,8	1,7	22,3	5,7
55,9	37,1	29,2	2,2	1,8	21,6	5,5
84,4	33,6	32,9	3,1	1,8	21,1	4,9
84,4	30,9	34,9	4,9	1,9	18,9	5,1
96,2	28,0	34,4	8,8	2,1	18,1	5,5
98,7	25,1	34,4	10,7	2,4	18,6	5,1
98,8	9,6	37,5	16,6	3,5	21,5	7,0
100,0	6,2	38,0	18,7	4,8	22,1	5,9
100,0	5,9	35,7	20,3	4,8	22,0	6,9

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC		Abbildung: 5.2.25 A	
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C rpm= 1500
Gly/Au mol/mol			
2460		10000	20000
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]
0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	26,9	15,6	16,7
1,0	55,9	35,9	34,4
1,5	84,4	54,6	52,4
2,0	84,4	76,5	70,4
2,5	96,2	93,5	87,6
3,0	98,7	83,2	79,5
3,5	—	—	87,9
4,0	—	93,3	92,9
5,0	98,8	96,8	—
6,0	100	97,6	—
7,0	100	—	—

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC			Abbildung: 5.2.25 B			
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 1500
Gly/Au= 2460 mol/mol						
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
27,0	40,5	26,1	1,8	1,7	22,3	5,7
55,9	37,1	29,2	2,2	1,8	21,6	5,5
84,4	33,6	32,9	3,1	1,8	21,1	4,9
84,4	30,9	34,9	4,9	1,9	18,9	5,1
96,2	28,0	34,4	8,8	2,1	18,1	5,5
98,7	25,1	34,4	10,7	2,4	18,6	5,1
98,8	9,6	37,5	16,6	3,5	21,5	7,0
100,0	6,2	38,0	18,7	4,8	22,1	5,9
100,0	5,9	35,7	20,3	4,8	22,0	6,9

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC			Abbildung: 5.2.25 C			
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 1500
Gly/Au= 10000 mol/mol						
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
16,7	40,2	24,1	2,3	2,5	21,9	6,9
34,4	38,6	26,5	2,3	2,1	21,8	6,3
52,4	37,4	29,4	2,5	1,9	20,7	5,2
70,5	35,0	32,1	2,8	1,8	20,2	4,7
79,5	31,0	36,1	4,4	1,7	18,1	4,5
87,6	33,0	34,2	3,3	1,8	19,2	4,7
87,9	29,8	36,7	5,4	1,8	17,3	4,6
93,0	29,1	36,1	6,8	1,8	16,7	4,7

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC			Abbildung: 5.2.25 D			
V _r = 150 ml		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 1500
Gly/Au= 20000 mol/mol						
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
15,6	39,8	25,3	1,7	1,9	22,0	5,6
35,9	36,3	30,0	1,9	1,1	22,5	3,9
54,6	33,3	34,5	1,9	1,2	20,7	3,4

Gly/Au= 20000 mol/mol						
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{GYS} [%]
76,5	31,2	37,5	2,4	1,1	19,5	2,9
83,2	27,5	41,0	4,4	1,2	17,1	2,8
93,5	28,6	40,3	3,4	1,2	17,9	2,6
93,2	26,3	40,3	6,6	1,4	16,2	2,7
96,8	26,1	38,9	8,4	1,5	15,9	2,4
97,6	25,8	37,6	9,6	1,7	15,8	2,6

Katalysator: Au-1/Pt/AC				Abbildung: 5.2.26				
V _r = 150 ml		Gly/Me= 20000 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C rpm= 1500		
		$\mathbf{X_{Pt}} \left(x_{Pt} = \frac{n_{Pt}}{n_{Pt} + n_{Au}} \right)$						
		0	0,1	0,2	0,25	0,33	0,5	1
t₅₀ [min]	108	96	69	66	75	120	500	

Katalysator: Au-1/Pt/AC						Abbildung: 5.2.27 A							
V _r = 150 ml		Gly/Me= 20000 mol/mol				P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 1500			
X _{Pt}													
0		0,1		0,2		0,25		0,33		0,5		1	
U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]
20,7	26,3	11,5	41,1	18,6	41,9	20,6	38,1	15,6	39,8	9,9	39,5	12,7	36,2
35,8	27,6	26,2	39,1	41,4	37,9	44,7	40,8	35,9	36,3	19,4	40,9	17,2	34,1
55,3	25,9	43,1	36,1	65,8	34,9	65,5	32,9	54,6	33,3	34,3	37,1	21,0	33,1
73,4	25,8	58,7	34,1	87,7	33,2	85,2	31,1	76,5	31,2	48,7	34,8	24,5	31,5
85,4	24,6	73,1	31,6	93,5	27,9	98,1	27,4	93,5	28,6	67,3	32,3	30,0	30,6
—	24,6	87,1	29,5	95,5	27,4	87,9	27,2	83,2	27,5	85,5	30,2	34,1	29,4
—	25,0	90,4	26,4	96,6	27,8	92,2	26,7	93,2	26,3	78,5	28,4	38,2	28,5
90,0	24,6	94,3	26,1	98,0	27,1	94,7	27,3	96,8	26,1	88,1	27,5	41,5	27,7
91,2	24,6	95,4	25,8	—	—	97,4	25,3	97,6	25,8	95,2	26,8	—	—
92,8	24,3	97,6	28,0	—	—	98,3	25,5	—	—	96,1	26,9	—	—
—	—	—	—	—	—	98,8	26,0	—	—	97,8	27,3	—	—

Katalysator: Au-1/X _{Pt} /AC						Abbildung: 5.2.27 B							
V _r = 150 ml		Gly/Me= 20000 mol/mol				P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 1500			
$\mathbf{X_{Pt}} \left(x_{Pt} = \frac{n_{Pt}}{n_{Pt} + n_{Au}} \right)$													
0		0,1		0,2		0,25		0,33		0,5		1	
U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]
20,7	41,5	11,5	25,9	18,6	24,3	20,6	28,5	15,6	25,3	9,9	24,1	12,7	31,8
35,8	42,9	26,2	26,3	41,4	28,7	44,7	29,1	35,9	30,0	19,4	26,5	17,2	33,2
55,3	44,5	43,1	30,1	65,8	33,0	65,5	35,9	54,6	34,5	34,3	30,0	21,0	35,8
73,4	45,7	58,7	33,2	87,7	36,2	85,2	39,1	76,5	37,5	48,7	33,1	24,5	36,9
85,4	47,3	73,1	36,1	93,5	41,4	98,1	42,2	93,5	40,3	67,3	36,2	30,0	39,0
—	47,8	87,1	39,2	95,5	41,7	87,9	42,6	83,2	41,0	85,5	38,5	34,1	39,8
—	47,7	90,4	43,8	96,6	41,2	92,2	42,6	93,2	40,3	78,5	40,1	38,2	41,7
90,0	49,1	94,3	43,9	98,0	41,4	94,7	41,8	96,8	38,9	88,1	39,7	41,5	42,8
91,2	49,0	95,4	44,2	—	—	97,4	41,9	97,6	37,6	95,2	38,6	—	—
92,8	49,1	97,6	41,0	—	—	98,3	41,2	—	—	96,1	37,2	—	—
—	—	—	—	—	—	98,8	40,3	—	—	97,8	35,7	—	—

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC-BP-GS							Abbildung: 5.2.28, 5.2.29						
V _r = 150 ml Gly/Me= 20000 mol/mol P _{O2} = 10 bar T= 60 °C rpm= 1500													
pH-Wert													
12				11			10			9			
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	
0,5	18,8	44,2	23,4	3,2	35,7	42,6	1,1	41,9	19,9	3,7	30,2	22,9	
1,0	34,8	41,5	25,8	4,8	29,9	38,3	2,1	37,5	23,1	5,1	26,2	23,6	
1,5	53,3	38,8	29,0	7,1	31,8	35,0	2,5	31,4	25,6	5,4	25,6	27,8	
2,0	70,1	35,9	31,9	9,9	36,7	31,4	4,1	27,6	26,5	4,4	24,7	32,6	
2,5	—	—	—	11,2	38,0	28,7	4,5	27,2	27,9	7,3	22,5	34,5	
3,0	76,2	32,1	36,3	13,6	38,9	28,1	4,8	26,1	28,3	7,6	21,7	36,6	
3,5	84,5	31,0	37,2	15,6	40,6	27,6	—	—	—	—	—	—	

pH-Wert												
12				11			10			9		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]
4,0	90,8	30,2	37,6	18,7	38,8	28,0	9,3	24,6	29,2	—	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,3	19,2	40,7
5,0	95,9	29,2	37,0	23,0	40,0	26,2	11,3	24,8	32,6	10,1	18,5	41,0
6,0	97,6	29,6	36,1	22,2	40,2	25,9	15,3	23,2	31,5	13,0	18,1	40,4

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC-NSXU-GS			Abbildung: 5.2.30, 5.2.31		
V _r = 150 ml		Gly/Me= 20000 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator erster Einsatz			Katalysator zweiter Einsatz		
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	
0,5	15,6	39,8	6,9	44,9	
1,0	35,9	36,2	12,7	46,0	
1,5	54,6	33,2	16,0	45,3	
2,0	76,5	31,1	20,3	45,5	
2,5	93,5	28,6	22,1	44,5	
3,0	—	—	25,3	43,8	
3,5	—	—	29,4	44,1	
4,5	—	—	36,2	43,1	
5,0	93,3	26,2	41,2	42,9	
6,0	96,8	26,0	—	—	
7,0	97,6	25,7	—	—	

Katalysator: Au-1/Pt-0,5/AC-NSXU-GS			Abbildung: 5.2.32, 5.2.33			
V _r = 150 ml		Gly/Me= 20000 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
t [h]	U _{Gly} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]			
0,5	16,6	42,8	26,0			
1,0	42,8	35,4	33,2			
1,5	69,3	30,9	39,0			
2,0	67,7	31,0	38,9			
4,0	68,4	31,1	38,6			
7,0	66,8	30,7	38,9			

Katalysator: Au-1/LSA-CeO ₂				Abbildung: 5.2.34			
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator							
Au-1/LSA-CeO ₂ -red		Au-1/LSA-CeO ₂ -ox					
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GOS} [%]	S _{TS} [%]	
15	5,8	2,4	46,3	24,2	14,4	8,4	
30	9,9	6,3	48,0	20,5	16,4	7,0	
60	12,1	11,2	47,8	18,9	19,2	9,3	
120	19,2	15,6	44,0	22,3	18,2	8,4	
195	26,1	23,7	43,4	23,1	18,4	8,1	
240	30,5	28,9	41,2	24,1	18,0	8,4	
300	39,3	37,8	43,0	23,6	17,8	8,3	

Katalysator: Au-1/HSA-CeO ₂ -GS				Abbildung: 5.2.35			
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator							
Au-1/HSA-CeO ₂ -S		Au-1/HSA-CeO ₂ -T					
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	S _{GLS} [%]	S _{DHA} [%]	S _{GOS} [%]	S _{TS} [%]	
15	—	0,0	3,2	42,3	26,1	7,1	
30	4,6	3,2	2,8	41,3	26,3	8,6	
60	7,1	5,5	8,0	40,2	23,8	12,7	
120	—	9,1	10,7	39,3	28,2	12,2	
195	13,3	17,3	13,5	36,8	26,6	15,3	
240	17,1	22,4	19,7	39,2	27,3	14,5	
300	24,2	30,1	27,1	40,5	28,7	13,8	

Katalysator: Au-1/HSA- <i>T</i> -CeO ₂			Abbildung: 5.2.36			
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
Katalysator-Präparationsmethode						
GS-Ox t _{ads} =10min		GS-Ox t _{ads} =12h		GS-Red t _{ads} =12h	DPU-Ox	DPU-Red
t [h]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	U _{Gly} [%]	
15	3,2	3,2	1,8	1,7	1,7	
30	5,5	2,8	3,0	2,9	2,9	
60	9,1	8,0	4,4	4,2	4,1	
120	17,3	10,7	7,5	7,6	4,8	
180	22,4	13,5	12,3	8,4	5,0	
240	30,1	19,7	15,5	15,2	6,8	
300	38,8	27,1	19,1	18,2	10,3	

Katalysator: Au-1/HSA-S-CeO ₂ -GS-Ox				Abbildung: 5.2.37, 5.2.38					
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar		T= 60 °C		rpm= 500	
Katalysator-Calcinierungsbedingungen									
Calcinierungsdauer [h] (bei 300 °C)				Calcinierungstemperatur [°C] (Dauer= 4h)					
	2	4	8	keine	200	300	400	550	
U _{Gly} [%]	25	24	27	33	31	25	22	8	
BET-Oberfläche [m ² /g]	—	—	—	153	154	151	148	119	

Katalysator: Au-1/HSA-CeO₂-GS nicht aktiviert				Abbildung: 5.2.39	
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
t [h]	U_{Gly} [%]	S_{GLS} [%]	S_{DHA} [%]	S_{GOS} [%]	S_{TS} [%]
15	4,0	39,7	30,4	17,1	5,4
60	9,4	38,1	24,2	20,3	8,0
120	18,6	39,0	23,1	18,1	8,1
180	23,5	41,2	22,2	16,3	7,9
240	28,7	42,8	22,3	15,3	7,7
300	33,3	42,5	21,9	15,2	7,9

Katalysator: Au-1/MSA-CeO₂-GS-Ox				Abbildung: 5.2.40	
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol	P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
t [h]	U_{Gly} [%]	S_{GLS} [%]	S_{DHA} [%]	S_{GOS} [%]	S_{TS} [%]
15	6,4	43,4	12,8	13,0	20,1
30	11,6	45,4	13,3	13,6	15,5
60	18,7	44,9	13,6	15,4	13,3
120	27,4	43,4	14,7	16,7	12,8
180	33,3	42,8	15,6	16,0	13,5
240	39,8	42,1	16,4	16,3	13,5
300	44,6	41,8	16,6	16,3	13,7

Katalysator: Au-1/CeO ₂ -GS-Ox		Abbildung: 5.2.41				
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol		P _{O2} = 10 bar	T= 60 °C	rpm= 500
Glycerol-Umsatz [%]						
t [h]	Au-1/MSA-CeO ₂		Au-1/HSA-CeO ₂		Au-1/LSA-CeO ₂	
0	0,0		0,0		0,0	
15	6,4		5,8		2,4	
30	11,6		9,9		6,3	
60	18,7		12,1		11,2	
120	27,4		19,2		15,6	
180	33,3		26,1		23,7	
240	39,8		30,5		28,9	
300	44,6		39,3		37,8	

Katalysator: Au-1/HSA-CeO₂-GS-Ox		Abbildung: 5.2.42		
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol	P _{O₂} = 10 bar	T= 60 °C rpm= 500
Glycerol-Umsatz [%]				
t [h]	1. Einsatz	2. Einsatz	3. Einsatz	
0	0,0	0,0	0,0	
15	3,0	2,8	—	
30	5,6	1,5	2,0	
60	8,3	5,5	2,9	
120	12,1	9,6	—	
180	15,3	11,8	6,3	
240	19,1	14,1	—	
300	25,8	18,0	8,5	

Katalysator: Au-1/TiO₂		Abbildung: 5.2.43		
V _r = 150 ml		Gly/Au= 2460 mol/mol	P _{O₂} = 10 bar	T= 60 °C rpm= 500
Katalysator-Präparationsmethode				
	GS-Ox	GS-Red	DPU-Red	DPU-Ox
t [h]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]	U_{Gly} [%]
0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	3,1	4,5	1,4	1,3
30	4,8	3,7	2,5	1,5
60	8,2	8,4	3,7	3,5
120	—	14,2	7,3	4,9
180	16,9	—	9,0	5,9
240	27,5	20,5	15,9	7,4
300	32,2	27,1	19,6	12,5

A2 Tabellarische Präparationsprotokolle der einzelnen Katalysatoren

Im Folgenden sind die Katalysator-Präparationen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, tabellarisch aufgelistet. Angegeben sind jeweils die Präparationsmethoden sowie die eingesetzten Chemikalien unter Angabe der jeweiligen Konzentrationen.

Katalysator	Präparations-Methode	Metall-Vorläufer-Verbindung	C [mmol/l]	V [ml]	Reagenzien	C [mol/l]	V [ml]	Träger	Menge [g]	LM	V [ml]
Au-0,5/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	21	6	THPC	0,04	5,0	BP	5	dest. H ₂ O	232
					NaOH	0,20	7,5				
Au-1/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	43	6	THPC	0,04	0,0	BP	5	dest. H ₂ O	232
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	5,0				
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	15,0				
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	20,0				
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	50,0				
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	5,0				
					NaOH	—	0,0				
					THPC	0,04	5,0				
					NaOH	0,20	7,5				
					THPC	0,04	5,0				
					NaOH	0,50	7,5				
					THPC	0,04	5,0				
					NaOH	1,00	7,5				

Katalysator	Präparations-Methode	Metall-Vorläufer-Verbindung	C [mmol/l]	V [ml]	Reagenzien	C [mol/l]	V [ml]	Träger	Menge [g]	LM	V [ml]
Au-5/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	215	6	THPC NaOH	0,04 0,20	5,0 7,5	BP	5	dest. H ₂ O	232
Au-10/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	430	6	THPC NaOH	0,04 0,20	5,0 7,5	BP	5	dest. H ₂ O	232
Au-1/C	GS-THPC	HAuCl ₄	43	6	THPC NaOH	0,04 0,20	5,0 7,5	NSX1G NSX1 NSXU NSXP Vulcan	5		
Au-1/MO _x	GS-THPC	HAuCl ₄	43	6	THPC NaOH	0,04 0,20	5,0 7,5	MgO TiO ₂ Al ₂ O ₃ CeO ₂	5	dest. H ₂ O	232
Au-1/AC	GS-PVA	HAuCl ₄	43	6	PVA NaBH ₄	2,00 Ma.% 0,10	2,0 4,0	NSXU	5	dest. H ₂ O	700

Katalysator	Präparations-Methode	Metall-Vorläufer-Verbindung	Menge [mg]	Reagenzien	C [mol/l]	V [ml]	Träger	Menge [g]	LM	V [ml]
Au-1/C	Gal	HAuCl ₄	86	HCl	1,2	5	NSXU	5	dest. H ₂ O	133
				HCHO	20,0%ig	10				
				KOH	40,0%ig	5				
Pt-5/Bi-1/BP	Kim	H ₂ PtCl ₆	667	HCl	1,2	14	BP	5	dest. H ₂ O	133
		BiCl ₃	80	NaOH	20,0%ig	4 g				
				NaBH ₄	12,0%ig	650mg				
Pt-8/Bi-3/BP	Gal	H ₂ PtCl ₆	910	HCl	1,2	20	BP	5	dest. H ₂ O	133
		BiCl ₃	80	HCHO	20,0%ig	25				
				KOH	40,0%ig	11				
Au-8/C	Gal	HAuCl ₄	431	HCl	1,2	20	BP	5	dest. H ₂ O	133
				HCHO	20,0%ig	25				
				KOH	40,0%ig	11				
							NSXU	5	dest. H ₂ O	133

Katalysator	Präparations-Methode	Metall-Vorläufer-Verbindung	Menge [mg]	Reagenzien	C [mol/l]	V [ml]	Träger	Menge [g]	LM	V [ml]
Au-8/Bi-3/C	Gal	HAuCl ₄	431	HCl	1,2	20	BP	5	dest. H ₂ O	133
		BiCl ₃	80	HCHO	20,0%ig	25				
				KOH	40,0%ig	11	NSXU	5	dest. H ₂ O	133
Au-1/Pt-0,5/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5,0	BP	5	dest. H ₂ O	232
		H ₂ PtCl ₆	54	NaOH	0,20	7,5				
Pt-0,5/BP	GS-THPC	H ₂ PtCl ₆	54	THPC	0,04	5,0	BP	5	dest. H ₂ O	232
				NaOH	0,20	7,5				
Au-1/Pt-0,1/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5	BP	5	dest. H ₂ O	232
		H ₂ PtCl ₆	11	NaOH	0,20	7,5				
Au-1/Pt-0,25/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5				
		H ₂ PtCl ₆	26	NaOH	0,20	7,5				
Au-1/Pt-0,33/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5				
		H ₂ PtCl ₆	35	NaOH	0,20	7,5				

Katalysator	Präparations-Methode	Metall-Vorläufer-Verbindung	Menge [mg]	Reagenzien	C [mol/l]	V [ml]	Träger	Menge [g]	LM	V [ml]
Au-1/Pt-0,5/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5	BP	5	dest. H ₂ O	232
		H ₂ PtCl ₆	54	NaOH	0,20	7,5				
Au-1/Pt-1/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	86	THPC	0,04	5				
		H ₂ PtCl ₆	105	NaOH	0,20	7,5				
Pt-0,5/BP	GS-THPC	HAuCl ₄	-	THPC	0,04	5				
		H ₂ PtCl ₆	54	NaOH	0,20	7,5				
Au-1/CeO ₂	DPU	HAuCl ₄	86	Harnstoff	0,84	100	CeO ₂	5	dest. H ₂ O	100
				Magnesiumcitrat	6,9*10 ⁻³	100				
Au-1/TiO ₂	GS-THPC			THPC	0,04	5,0	TiO ₂	5	dest. H ₂ O	232
				NaOH	0,20	7,5				
	DPU			Harnstoff	0,84	100	TiO ₂	5	dest. H ₂ O	100
				Magnesiumcitrat	6,9*10 ⁻³	100				

A3 Kalibrierdaten und Auswertungsbeispiel

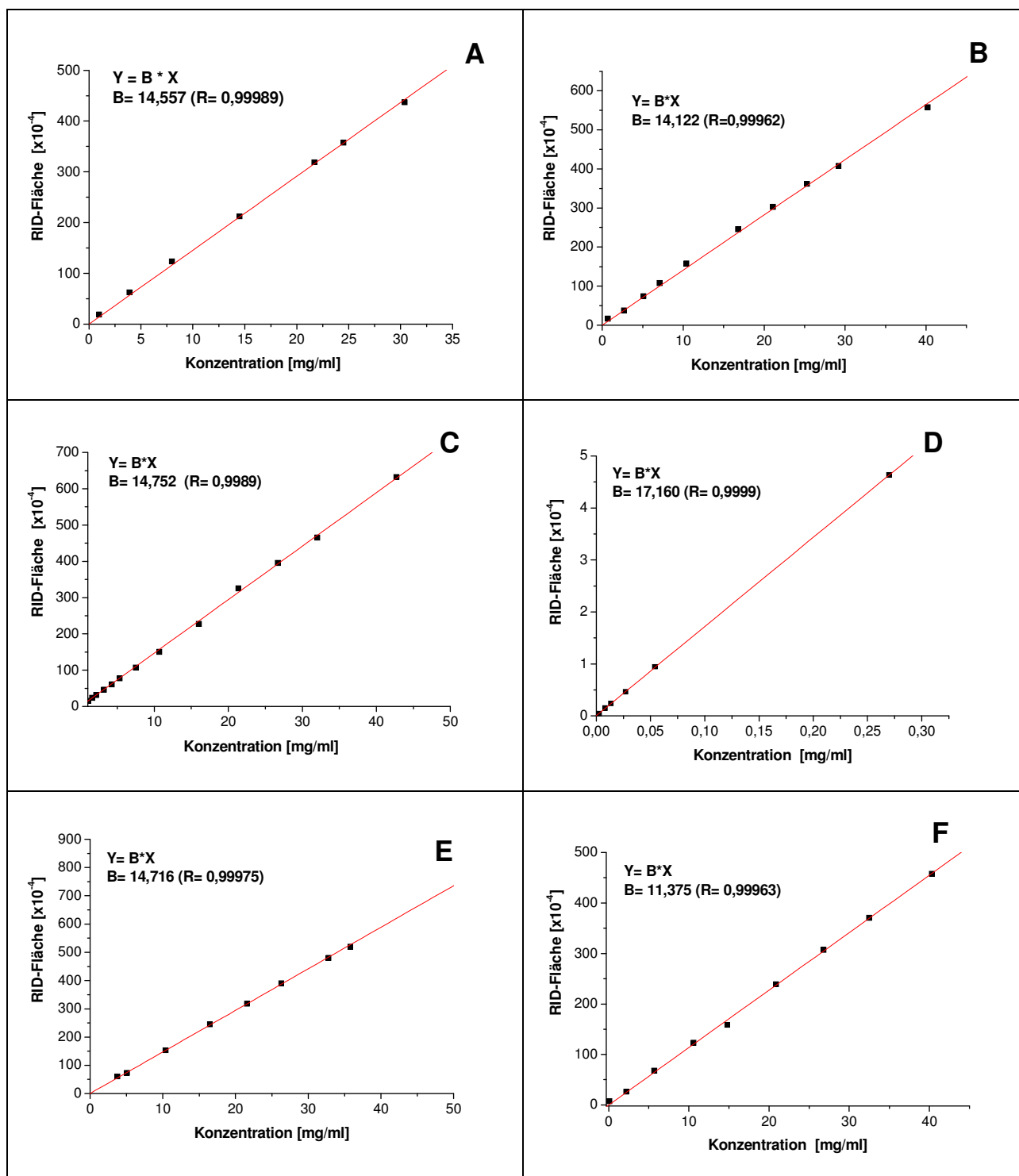
Während der Reaktion werden dem Reaktionsgemisch in regelmäßigen Zeitabständen jeweils 500 µl Probe entnommen, über einen Spritzenfilter filtriert, mit Eluent 30-fach verdünnt und anschließend unter folgenden Bedingungen mittels HPLC (Agilent 1100) analysiert:

Tabelle A3-1 : Messbedingungen der HPLC-Analysen

Säule:	Aminex HPX-87H
Eluent:	0,01 M H ₂ SO ₄
Temperatur:	60 °C
Fluss:	0,5 mL/min
Detektion:	Brechungsindex UV 120 nm
Dauer:	20 min

Mit dieser Analysenmethode wurden die einzelnen Komponenten mit Referenzsubstanzen identifiziert und kalibriert. Die Kalibrierungsergebnisse sind in Abbildung A3-1 dargestellt und in Tabelle A3-2 zusammengefasst.

Der Kalibrierfaktor und die Molmasse für das unbekannte Produkt bei einer Retentionszeit von 15,1 min wurden aufgrund der Lage des Peaks im Chromatogramm abgeschätzt. Als Kalibrierfaktor wurde 15 mg/mL und als molare Masse 120 g/mol gewählt. So wird der Einfluss des unbekannten Produktes auf die Selektivitäten der anderen Produkte nicht unterschätzt.



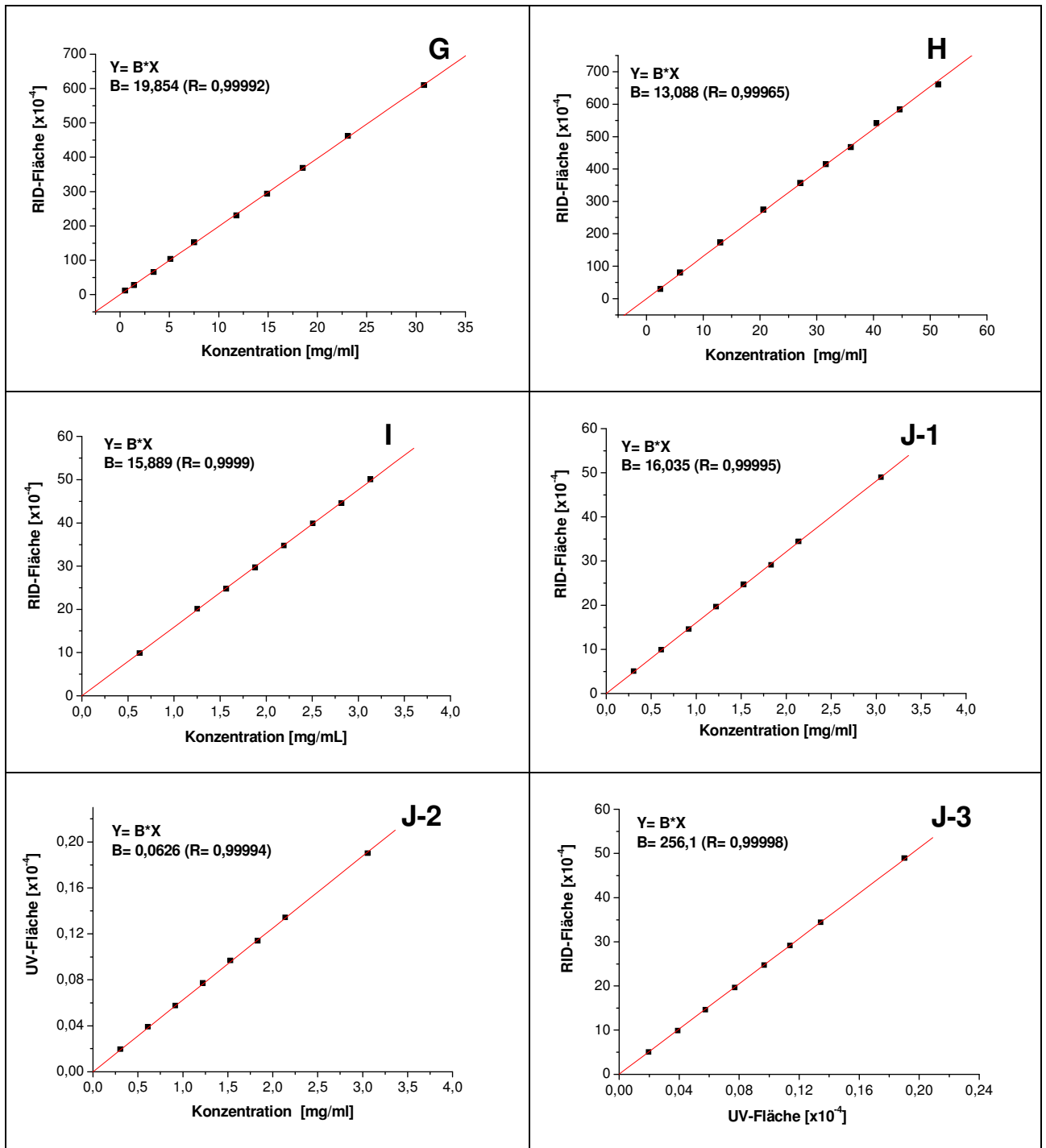


Abbildung A3-1: RID-Fläche in Abhängigkeit der Konzentration von A: Mesoxalsäure, B: Oxalsäure, C: Tartronsäure, D: Hydroxybrenztraubensäure, E: Glyoxylsäure, F: Glycerinsäure, G: Glyceraldehyd, H: Glycolsäure, I: Glycerol, J-1: Dihydroxyaceton. J-2: UV-Fläche in Abhängigkeit der Dihydroxyaceton-Konzentration. J-3: Korrelation RID- und UV-Fläche der DHA-Konzentration.

Tabelle A3-2: Retentionszeiten (RT) und Kalibrierfaktoren der Produkte der Glycerol-Oxidation.

RT [min]	Abkürzung	Substanz	Kalibrierfaktor [mg/mL]	M [g/mol]
8,7	MS	Mesoxalsäure	14,6	118
8,7	OS	Oxalsäure	14,1	90
10,2	TS	Tartronsäure	14,7	120
10,7	HBTS	Hydroxybrenztraubensäure	17,2	104
11,5	GYS	Glyoxylsäure	14,7	74
13,2	GLS	Glycerinsäure	11,4	106
13,3	GLA	Glycerinaldehyd	19,9	90
14,7	GOS	Glycolsäure	13,1	76
15,1		n. b.	15,0	120
15,9	GLY	Glycerol	15,9	92
16,2	DHA	Dihydroxyaceton	RID: 16,0 UV: 0,0626	90

n. b.: nicht bestimmt

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung der Analysenmethode bestand darin, Glycerol und Dihydroxyaceton voneinander zu trennen, da beide Produkte sehr ähnliche Retentionszeiten im RID unter den oben angegebenen Messbedingungen aufweisen (Abbildung A3-2). Die genaue Quantifizierung von Glycerol ist jedoch von höchster Bedeutung für die weiteren Berechnungen wie z.B. des Umsatzgrades. Darauf hin wurde eine Methode mit Hilfe des UV-Signals entwickelt, um Glycerol und Dihydroxyaceton genau quantifizieren zu können. Nach entsprechender Kalibrierung (Gl. A3-1), kann Dihydroxyaceton mit dem UV-Detektor exakt quantifiziert werden (S. Abbildung A3-2).

$$Konzentration_{DHA} = \frac{Fläche_{DHA}(UV) \cdot 10^{-4}}{0,0626} \text{ mg/ml} \quad (\text{Gl. A3-1})$$

Nun erfolgt die umgekehrte Rechnung im RID-Chromatogramm: die Konzentration an Dihydroxyaceton in der Probe ist aus dem UV-Chromatogramm bekannt; diese entspricht im RID-Chromatogramm folgender Peakfläche:

$$Fläche_{DHA}(RID) = \frac{16,0256 \cdot Konzentration_{DHA}}{10^{-4}} \quad (Gl. A3-2)$$

Diese Fläche kann nun von der Gesamtfläche, die sich im RID für die Summe von Glycerol und Dihydroxyaceton ergibt, subtrahiert werden. Mit der so ermittelten Fläche kann nun die Glycerol-Konzentration berechnet werden:

$$Konzentration_{GLY} = \frac{(Fläche_{gesamt}(RID) - Fläche_{DHA}(RID)) \cdot 10^{-4}}{15,8898} \text{ mg/ml} \quad (Gl. A3-3)$$

Die entsprechende Stoffmenge wird über Gleichung A3-4 berechnet, wobei für das Volumen die durch die Probenahme hervorgerufene Volumenänderung (Gleichung A3-7) in Betracht gezogen wird.

$$n = \frac{Konzentration_{GLY} \cdot V}{Molmasse_{GLY}} \text{ mmol} \quad (Gl. A3-4)$$

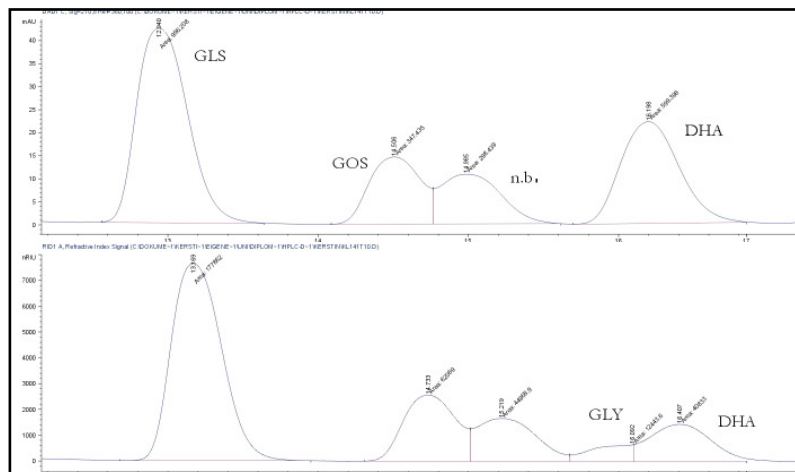


Abbildung A3-2: Beispielchromatogramm einer Reaktionsmischung bei der Glycerol-Oxidation, oben: UV-Chromatogramm, unten: RID-Chromatogramm.

Umsatz und Selektivitäten wurden über folgende Formel berechnet, wobei für die Rechnung der Stoffmengen die Volumenänderung nach Gleichung A3-7 betrachtet wird:

$$U = \frac{n_0 - n}{n_0} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. A3-5})$$

$$S_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. A3-6})$$

$$V = V_0 + V_{\text{NaOH}} - V_{\text{Probe}} \quad (\text{Gl. A3-7})$$

Im Folgenden soll nun anhand der Analysenergebnisse der Glycerol-Oxidation mit dem Au-1/BP-GS-Katalysator (Tabelle A3-3) beispielhaft die Auswertung der Ergebnisse dargestellt werden. Zunächst werden die Stoffmengen der einzelnen Produkte aus den Peakflächen im Chromatogramm berechnet (Tabelle A3-4, 5 und 6). Daraus ergeben sich Umsatz und Selektivitäten nach den Gleichungen A3-5 und A3-6 (Tabelle A3-4 und A3-7).

Tabelle A3-3: Analysendaten der Glycerol-Oxidation mit Au-1/BP-GS.

Zeit [h]	DHA UV-Fläche	DHA RID-Fläche	C _{DHA} [mg/mL]	GLY+DHA RID-Fläche	GLY RID-Fläche	C _{GLY} [mg/mL]
0,0	0,000	0,0	0,0	73,9	73,9	139,5
0,5	0,008	2,0	3,7	65,4	63,4	119,6
1,0	0,014	3,5	6,6	60,0	56,5	106,7
1,5	0,020	5,0	9,4	52,6	47,6	89,8
2,0	0,025	6,5	12,1	47,1	40,7	76,8
3,0	0,033	8,4	15,8	35,1	26,7	50,4
4,0	0,040	10,2	19,1	28,0	17,8	33,7

Tabelle A3-4: Umsatzberechnung aus Daten von Tabelle A3-3.

Zeit [h]	n _{GLY} [mmol]	V _{Probe} [mL]	V _{gesamt} [mL]	V _{NaOH} [mL]	U [%]
0,0	0,23	0,0	151	1	0,0
0,5	0,21	0,5	159	9	9,7
1,0	0,19	1,0	164	15	16,6
1,5	0,17	1,5	172	23	26,6
2,0	0,15	2,0	178	30	34,9
3,0	0,10	2,5	190	43	54,3
4,0	0,07	3,0	200	53	67,9

Tabelle A3-5: Umrechnung der Flächen in Stoffmengen für Glycerinsäure.

Zeit [h]	Probe-Nr.	GLS RID-Fläche*10-4	C _{GLS} [mg/mL]	n _{GLS} [mol]
0,5	t1	1,8	4,6	0,007
1,0	t2	3,0	8,0	0,012
1,5	t3	4,4	11,6	0,019
2,0	t4	5,9	15,5	0,026
3,0	t5	8,3	21,9	0,039
4,0	t6	10,6	27,9	0,053

Tabelle A3-6: Umrechnung der Flächen in Stoffmengen für Tartronsäure.

Zeit [h]	Probe Nr	TS RID Fläche*10-4	C _{TS} [mg/mL]	n _{TS} [mol]
0,5	t1	0,4	0,9	0,001
1,0	t2	0,8	1,7	0,002
1,5	t3	1,2	2,5	0,004
2,0	t4	1,8	3,6	0,005
3,0	t5	2,6	5,2	0,008
4,0	t6	3,4	6,9	0,011

Tabelle A3-7: Selektivität-Berechnung aus Analysendaten.

t [h]	Probe- Nr.	$\sum n_i$ [mmo]	S _{DHA} [%]	S _{GLS} [%]	S _{TS} [%]	S _{OS} [%]	S _{GOS} [%]	S _{HBTS} [%]	S _{n. b.} [%]
0,5	t1	0,021	31,2	33,1	5,8	6,7	21,5	1,8	0,0
1,0	t2	0,039	31,0	32,0	6,0	6,2	22,8	1,0	1,0
1,5	t3	0,059	30,5	31,9	6,2	5,9	23,4	1,1	1,1
2,0	t4	0,081	29,6	32,1	6,6	5,7	23,7	0,9	1,3
3,0	t5	0,119	28,0	33,1	7,0	5,7	23,8	0,7	1,6
4,0	t6	0,155	27,4	34,0	7,4	5,7	23,1	0,7	1,7

n. b. = nicht bestimmt

Séval Demirel
Schrenckweg 3
85658 Egming
seval.demirel@sud-chemie.com

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Promotion selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 11.12.2007

Dipl.-Ing. Séval Demirel

Séval Demirel
Schrenckweg 3
85658 Egming
seval.demirel@sud-chemie.com

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 11.12.2007

Dipl.-Ing. Séval Demirel

Lebenslauf

Persönliche Daten

Séval Demirel
Schrenckweg 3
85658 Egming
seval.demirel@sud-chemie.com

Geburtsdatum 06.08.1978
Geburtsort Héricourt/Frankreich
Staatsangehörigkeit französisch

Schulausbildung

1984-1989 École primaire Jule Valles in Vesoul (Frankreich)
1989-1993 College René Cassin in Vesoul (Frankreich)
1993-1996 Lycée Beau-Site in Nizza (Frankreich)
Abschluss: Baccalauréat.

Hochschulstudium

1996 – 1999 Studium der Fachrichtung Chemie an der Université Nice Sophia-Antipolis (UNSA), Nizza (Frankreich)
01/2000 – 06/2000 Deutschkurs bei der Sprachschule Inlingua, Frankfurt.
Vorbereitungskurs und Abschluss der DSH (Deutsche Sprachprüfung für Hochschulzugang ausländischer Studienbewerber) an der TU Darmstadt

07/2000 – 10/2000	Praktikum bei der BC Biochemie GmbH, Frankfurt Höchst
10/2000 – 06/2002	Studium der Fachrichtung Chemie an der TU Darmstadt
07/2002 – 01/2003	Diplomarbeit bei der Aventis Pharma Deutschland GmbH zum Thema: <i>„Optimierung der Mahl- und Kristallisationsbedingungen für einen Wirkstoff zur Weiterverarbeitung zum Endprodukt“</i> unter der Leitung von Prof. Dr. H. Ortner, Analytische Chemie, Institut für Materialwissenschaften, TU Darmstadt.
02/2003	Studienabschluss an der TU Darmstadt als Diplom-Ingenieurin der Chemie
03/2003 – 05/2007	Promotion im Arbeitskreis Technische Chemie II von Prof. Dr. P. Claus, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt zum Thema: <i>„Flüssigphasenoxidation von Glycerol an Gold-Katalysatoren“</i>
Seit 06/2007	Projektleiterin bei der Süd-Chemie AG Forschung und Entwicklung

Darmstadt, den 11.12.2007

Dipl.-Ing. Séval Demirel

